



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع و طاقة

من إعداد: فرحات حميدة زينب

صمامة صبرينة

الموضوع

دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO)
المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co)

نوقشت يوم: 2020/09/28.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	أستاذ محاضر قسم ب	الربي عبد القادر
مناقشا	أستاذ محاضر قسم أ	مختاري ماجدة
مؤطرا	أستاذ محاضر قسم ب	غوقالي مبروك

الموسم الجامعي 2020/2019

الإهداء

وصلت رحمة الخمس سنوات بملوها ومرها إله النهاية وما أنا لأختم بحمي المتواضع وكلني امتساك لمن ساعدني فيه ولو باليسير الحمد لله الأخير لأرفع قلبي وسأهدي هذه الكلمات إله الأول وهو المولى عز وجل الذي ألهمني بالتوفيق والسرور والصبر للإفناء مسيرتي بهذا البحث المتواضع.

وإله منارة العلم إله الأبي الذي علم المتعلمين إله سير النجاة للجميع إله رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

وإله من وضع المولى عز وجل الجنة تحت قدميها إله بحر الحب ونبع الحياه وبطنه الكفاح ومن أفضله علي نفسي أهي سعيرة الحبيبة.

وإله الذي أوصاني الله به برا وإحسانا الذي أتمم اسمه بكل فخر واحترام إله سندي ونجاح رأسي أهي قصر الدارين.

حفظهم الله وأولاهم فخر إله والبخوني.

إله حبيبة قلبي إله رائحة أهي إله أنظف كياك في الكون شمائي وأولاهم حيث لليوهم كلال يوسفها وللشعر يلفيها رحاها اللهم وحفظها لنا.

إله قره عيني ورفيق مسيرتي إله من تكاف معي نعم السنر تنازل علي حقوقه للبرضائي زوجهي العزيزة أولاهم لك اللهم سندي ورحاكي.

إله نجوم سمائي المتلألئة إله بخوني يوسف وعبد الحميد ومحمد بهاء الدارين.

وإله زهرات ياسمين قلبي ألهوني عينة وسلمي ونور الإسلام وصبرينة وإبتها رؤيا حفظها الله لو الدربا وإله أختي الحنوننة مودة فقيرة قلبي و

عيني ومني نعم ربي حمي نلتقي.

إله روح رحمت إله الله ولم نرحل عن قلوبنا بركة البيت أطيب الله تراكك يا حمدي الملكي.

إله من ساندنا معظم دراستنا ومعلمنا علي كغرف الراحة إله التي مهنا فعلنا طال ندره ولو جزء بسيط مما قدمته لنا خمدجة.

إله كامل عائلتي حماك الخالق من فن الدنيا وفاجعة الفراق.

الإهداء

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، بديانة الأهدى هذا البحث لله سبحانه وتعالى على توفيقنا.

إلى أول مدرسة في الحياة، إلى الكوكب المضيء، بديانة السامي في صورته وصفاته، إلى جنني بالدرنا، إلى من كان حياؤها سرناحي وحنانها بلسم
سرحمي، إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى من تحت أقدارها الجنة، إلى من وهبت الحياة لأمي خديجة.

إلى أمي الثانية وحبيبه قلبي، إلى من ساهمت في تربيتي وسعت جاهدة من أجل أن أكون في أعلى المراتب **والأول**.

إلى من تقاسمت معهم الحياة بحلاوتها ومرارتها، ولولاهم لكنا طعم الحياة مرًا، إلى من عم قطعة من قلبي لأخوتي أولادهم اللهم لا تحفظهم من كل مكروه

علاء وعبد الستار ومؤيد

إلى من رحلت عن دنيا ولم ترحل عن قلبي رحمة الله عليها جدي العزيرة فطيمة.

إلى صاحبة القلب الكبير، وهبة الله الراحلة، رفيقة دربي التي وفقت معي ووما ولم تقصر أبدًا رغم المشقة والعناء **فوالله**.

إلى رفيع دربي وسندي هذه الحياة، إلى الروح التي سكنت روحي، إلى من كان يصغي إلى الطربيع ويساندني ويتأزرل عن حقوقي للإرضائي والعيبي

في هناء زوجهي العزيرة **الفناوي**، وللايمنى بالأه أنسى ملكي البري، إلى قطعة السكر **ابنتي رؤيا**.

إلى أختي التي رزقني القدر بها، وهبة الرحماء، إلى من يعجز السماء، عن وصفها زينب.

إلى كل أقاربي وإلى عائلة زوجي كل واحد باسمه وإلى كل صديقاني إلى كل الذين يسمع قلبي ولم نسهم أوراق منكري الأهدى لكم هذا العمل.

الشكر والعرفان

بسم الله والصلاة والسلام على من لا نبي بعده الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى الرضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا رضيت الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة و أعاننا على أداء هذا الواجب ووقفنا إلى إنجاز عمل هذه المذكرة.

نتقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ المحترم غوقالي مبروك أستاذ محاضر بجامعة الوادي الذي تفضل بالإشراف على هذا العمل فنحننا من وقته الثمين وتوجيهاته ونصائحه القيية وعمل على تحفيزنا فجزاه الله عنا كل خير ونسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما نتقدم بفائق الشكر إلى لجنة المناقشة الأستاذ الليبي عبد القادر أستاذ محاضر بجامعة الوادي رئيسا، والأستاذة ماجدة مختاري أستاذ محاضر بجامعة الوادي مناقشا، لقبولها مناقشة المذكرة. وأيضا نتقدم بالشكر والإمتنان لكل أعضاء مخبر إستغلال وتشين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) خاصة مهندس المخبر الأستاذ عثمان قدة والأستاذ بقاص عمر الدين، ومسؤول مخبر الكيبياء على مستوى جامعة الشهيد حمه كخضر الأستاذ علي طلييبة، ونتوجه بخالص شكرنا للطالبة مريم عدا فكة التي مدت لنا يد العون والمساعدة طيلة هذا العمل. كما لا يفوتنا أن نشكر والدينا وأقربائنا وكل من ساعدنا من قريب أو بعيد.

وفي الأخير لا ننسى أن نشكر كل أساتذة مشوارنا الدراسي على كل ما بذلوه من مجهود.

زينب وصبرينة

فهرس المحتويات

VI	قائمة الأشكال و الصور
VIII	قائمة الجداول
IX	قائمة الرموز و المصطلحات
2	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
6	1.I تمهيد
6	2.I لمحة تاريخية
7	3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
8	4.I أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
8	5.I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
9	6.I الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
10	1.6.I الخصائص الكهربائية
12	2.6.I الخصائص الضوئية
20	7.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة
20	1.7.I الحالة الذاتية
22	2.7.I الحالة المطعمة
24	8.I الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل
24	1.8.I الإنتقالات الإلكترونية المباشرة
24	2.8.I الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة
25	9.I أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
26	10.I أكسيد النيكل (NiO)
26	1.10.I البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)
28	2.10.I الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO)
28	3.10.I الخصائص الكهربائية
28	4.10.I الخصائص الضوئية
29	5.10.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO)
30	6.10.I التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO)
31	11.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس و أكسيد النحاس
32	12.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت (Co)
32	13.I خلاصة
33	مراجع الفصل الأول
	II. الفصل الثاني: طريقة الترسيب المستعملة و معاينتها.
38	1.II مقدمة
38	2.II لمحة تاريخية
38	3.II مفهوم الأغشية الرقيقة
39	4.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
39	1.4.II حالة وسط نقل سائل
39	2.4.II حالة وسط نقل غازي أو الفراغ
39	3.4.II حالة وسط نقل صلب
40	5.II طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

406.II طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)
421.6.II وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالانحلال الكيميائي الحراري
437.II آليات نمو الأغشية الرقيقة
458.II تأثير بعض معلمات SPT الرئيسية على جودة الأفلام المودعة
451.8.II تأثير درجة الحرارة
452.8.II تأثير المسافة بين البخاخة (الفوهة) و الركيزة
463.8.II تأثير حل محلول الترسيب
469.II تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة
461.9.II الخصائص البنيوية
532.9.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
553.9.II الخصائص البصرية
604.9.II الخصائص الكهربائية
6110.II الخلاصة
62مراجع الفصل الثاني
	III. الفصل الثالث: تحليل النتائج و مناقشتها.
671.III مقدمة
672.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري
671.2.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
692.2.III تحضير الأغشية الرقيقة
743.III الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة
741.3.III النفاذية
752.3.III الإمتصاصية
753.3.III الإنعكاسية
764.3.III تحديد سمك الأغشية
765.3.III معامل الإمتصاصية
776.3.III الفاصل الطاقى
787.3.III طاقة أورباخ
808.3.III معامل الخمود
819.3.III معامل الانكسار
8210.3.III التوصيلية البصرية
8211.3.III ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_1 و الخيالي ϵ_2
844.III الخاتمة
85مراجع الفصل الثالث
87الخاتمة العامة

قائمة الأشكال و الصور

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
	الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).	
(1.I)	مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل و العوازل.	7
(2.I)	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل و بتراكيز مولية مختلفة.	16
(3.I)	طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.	17
(4.I)	طيف المواد (TCO) (النفاذية، الإمتصاص، الإنعكاس).	17
(5.I)	كيفية تحرر الإلكترون و تكوين الفجوة.	21
(6.I)	رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة (E_V , E_C , E_F).	22
(7.I)	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b).	23
(8.I)	أنواع الانتقالات الإلكترونية.	25
(9.I)	بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).	26
(10.I)	هيكل أكسيد النيكل.	27
(11.I)	الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل.	28
(12.I)	طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5 h.	29
(13.I)	بعض تطبيقات أكسيد النيكل.	31
	الفصل الثاني: طريقة الترسيب المستعملة و معاينتها.	
(1.II)	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.	39
(2.II)	الطرائق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة.	40
(3.II)	مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.	42
(4.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة.	43
(5.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.	44
(6.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.	44
(7.II)	مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة.	45
(8.II)	رسم تخطيطي يوضح عمليات الترسيب المختلفة التي تحدث عند تغير المسافة بين البخاخة و الركيزة و تغير درجة حرارة الترسيب.	46
(9.II)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.	48
(10.II)	رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين.	49
(11.II)	جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).	50
(12.II)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية.	50
(13.II)	طريقة تحديد عرض منتصف أعلى القمة.	51
(14.II)	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء.	54
(15.II)	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.	55
(16.II)	رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء.	55
(17.II)	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).	56
(18.II)	تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي.	57
(19.II)	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.	57

59	منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي.	(20.II)
61	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة.	(21.II)
	الفصل الثالث: تحليل النتائج و مناقشتها.	
68	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.	(1.III)
69	صورة لجهاز الرش المستعمل.	(2.III)
70	الركائز الزجاجية المستخدمة.	(3.III)
70	مادة نترات النيكل.	(4.III)
71	مادتي كلوريد النحاس [أ] و كلوريد الكوبالت [ب].	(5.III)
71	خطوات تحضير محلول النيكل النقي.	(6.III)
74	أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس و الكوبالت معا.	(7.III)
75	أطياف الإمتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم.	(8.III)
76	تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأغشية المحضرة.	(9.III)
77	منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقية و المشوبة بالنحاس و الكوبالت معا.	(10.III)
77	منحنى تغيرات $(A_{h\nu})^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معا.	(11.III)
79	منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) للأغشية المحضرة.	(12.III)
80	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقوي و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.	(13.III)
81	تغيرات معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمه بالنحاس و الكوبالت معا.	(14.III)
81	معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمه بـ (Cu) و (Co) معا.	(15.III)
82	التوصيلية البصرية بدلالة طاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة.	(16.III)
83	منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لكافة الأغشية المحضرة بدلالة طاقة الفوتون الساقط.	(17.III)
83	تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمه.	(18.III)

قائمة الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
	الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).	
(1.I)	بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.	8
(2.I)	معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.	9
(3.I)	الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.	10
(4.I)	بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.	12
(5.I)	خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.	27
(6.I)	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.	28
(7.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.	29
(8.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس.	31
(9.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس.	31
(10.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت.	32
	الفصل الثاني: طريقة الترسيب المستعملة و معاينتها.	
(1.II)	مزايا و عيوب بعض طرائق الترسيب.	41
	الفصل الثالث: تحليل النتائج و مناقشتها.	
(1.III)	أحجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.	73
(2.III)	قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.	76
(3.III)	قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معا.	78
(4.III)	قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس و الكوبالت معا.	79

قائمة الرموز و المصطلحات

الحروف اللاتينية:

معامل الجودة (Ω^{-1})	F_{TC}
النفاذية (%)	T
المقاومة السطحية (Ω)	R_S
الفاصل الطاقى (eV)	E_g
طاقة سوي النقل (eV)	E_C
طاقة سوي التكافؤ (eV)	E_V
سمك الطبقة (nm)	d
معامل التصحيح 4.532	c'
فرق الجهد (v)	U
شدة التيار (A)	I
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	n
الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)	m^*
متوسط المسير الحر (cm)	l
سرعة الحرارية للإلكترون (m/s)	v'
شدة الشعاع النافذ	I_T
شدة الشعاع الساقط	I_0
شدة الشعاع المنعكس	I_R
الانعكاسية (%)	R
معامل الانكسار	n
معامل الخمود	K
الإمتصاصية (%)	A
شدة الضوء الممتصة	I_A
ثابت بلانك (j.s)	h
تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	N_e
سرعة الضوء في الفراغ (3.10^8 m/s)	c
طاقة سوي فيرمي (eV)	E_F
مقدار الإزاحة للفاصل الطاقى (eV)	ΔE
مقدار انزياح في الفاصل الطاقى (eV)	ΔE_g
الفاصل الطاقى للمادة الأساسية (eV)	E_{g0}
طاقة فونون (eV)	E_p
المسافة بين المستويات البلورية (Å)	d_{hkl}
ثابت الشبكة (Å)	a
القذ الحبيبي (nm)	D
عدد البلورات	N_0
ثابت الشبكة النظري للأغشية الرقيقة (Å)	a_{th}
ثابت الشبكة التجريبي (Å)	a_p

TC	معامل النسيج.
E_u	طاقة أورباخ (eV).
m	الكتلة (g).
C	التركيز المولي (mol/L).
M	الكتلة المولية (g/mol).
V	حجم المحلول (L).

الرموز اليونانية:

ρ	المقاومية الكهربائية للمادة ($\Omega \cdot \text{cm}$).
σ	الناقلية ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
μ	حركية الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين (s).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1}).
λ	الطول الموجي (cm).
ν	تواتر موجة الضوء (cm^{-1}).
λ_g	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى (nm).
λ_p	طول موجة امتصاص البلازما (nm).
ϵ	السماحية الكهربائية النسبية و تمثل كذلك ثابت العزل الكهربائي.
ν_p	تواتر اهتزاز البلازما للإلكترونات (cm^{-1}).
ϵ_0	سماحية الفراغ.
ϵ_1	السماحية الكهربائية للمادة.
ϵ_∞	السماحية عند الترددات العالية جدا.
ϵ_1	ثابت العزل الحقيقي.
ϵ_2	ثابت العزل الخيالي.
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV).
θ	زاوية براغ ($^\circ$).
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad).
δ	كثافة الانخلاعات (Lines/nm^2).
ϵ'	الإنفعال المتوسط.

الإختصارات:

TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
BV	عصابة التكافؤ.
BC	عصابة النقل.
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة.
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة.
SPT	تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.
Co :NiO	أكسيد النيكل المطعم بالكوبالت.
Cu :NiO	أكسيد النيكل المطعم بالنحاس.
XRD	إنعراج الأشعة السينية.
UV	فوق البنفسجية.

المرئية.	VIS
تحت الحمراء.	FT-IR
قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة.	FWHM
البطاقة الدولية القياسية.	JCPDS

المصطلحات

English	العربية
Transmittance	النفذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbation coefficient	معامل الامتصاصية
Reflectance	الإنعكاسية
Refractive	معامل الانكسار
Crystalline	متبلور
Dielectric Constant	ثابت العزل
Density	الكثافة
Diract Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
Electrical Conductivity	الناقلية الكهربائية
Electrical Mobility	الحركية الكهربائية
Electrical Properties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفصل الطاقى
Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفصل الطاقى غير المباشر
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Near Infraredregion	تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Copper	النحاس
Cobalt	الكوبالت
Joint Committe of Power Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية
Optical properties	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقي
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أنصاف النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالانحلال الحراري
Sprayer Nozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنوية
Average grain size	معدل القد الحبيبي
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج
Visible Region	المجال المرئي

Thin Film Deposition	ترسيب الأغشية الرقيقة
Time of Sprayer	مدة الرش
Thickness	السك
Thin	رقيق
Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة
The dislocation density	كثافة الانخلاع
The strain	الإنفعال
Texture Coefficient	معامل النسيج
Heat treatment	المعالجة الحرارية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات [1]، حيث انصب اهتمام الباحثين في بداية القرن التاسع عشر على دراسة أشباه النواقل و ذلك لما تمتلكه من مميزات جيدة مثل تغير ناقليتها بالحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي. و بسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصله أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية [2].

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، حيث يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة، أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد، أو عدة نانومترات، و لأنها رقيقة للغاية و هشة (سهلة الكسر) استوجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج، أو السليكون، أو بعض الأملاح، أو البوليميرات [3].

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة، إن المادة الصلبة تصبح غشاء رقيق عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية [4]. تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول عليها بشكلها السائب، و من أهم أنواعها أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة [5].

بدأت دراسة أغشية أكاسيد المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907م من قبل العالم (Karel Baedeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم، و بعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين و ذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي و ناقلية كهربائية جيدة، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء، كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو بتعريضها لمجال مغناطيسي أو كهربائي، و هذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية و الصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية و الإلكترونيات البصرية و البطاريات و شاشات العرض و الطلاءات غير العاكسة و المتحسسات الغازية و الكثير من التطبيقات الأخرى [6].

يعتبر أكسيد النيكل (NiO) من بين هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة في شكل أغشية رقيقة كونها دخلت في الكثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية و الكهربائية المتميزة منها: متحسسات الغاز، صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية و تطبيقات الخلايا الشمسية [7].

و مع زيادة التقدم العلمي و التكنولوجي تطورت طرائق تحضير الطبقات الرقيقة، و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانسه [8]. كما تعددت طرائق تحضيرها حيث لكل طريقة مميزات و خصوصيات تفرد بها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [9]. و من أهم هذه الطرائق طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري التي سنتطرق لها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيدة [10].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كالمطعمات تساهم بشكل كبير و مهم في تغيرات في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية كالخصائص البلورية و الكهربائية و البصرية، حيث عملت مجموعة من البحوث على دراسة أكسيد النيكل (NiO) كونه من المواد المتاحة و سهلت الترسيب حيث تم تطعيمه بعدة مواد من بينها (Zn, Cu, Fe, Co) التي أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصه الفيزيوكيميائية [11].

من خلال هذا العمل سنعمل على ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالنحاس و الكوبالت معا بنسبة % 6 نسبا متكاملة على ركائز زجاجية، و بذلك سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالنحاس و الكوبالت معا على الخصائص البصرية لأغشية (NiO) النقية و المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

يمكن أن نلخص فكرة هذا العمل من خلال ثلاث فصول كالآتي:

❖ الفصل الأول:

سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها أبرز ما تتميز به من خصائص، كذلك سنخصص دراسة لأكسيد النيكل (NiO) و خواصه الفيزيائية و الكيميائية و البصرية، و من ثمّ سيتضمن نظرة على النحاس (Cu) و أكسيده (CuO)، و في الأخير سنتضمنه نظرة عامة على معدن الكوبالت (Co).

❖ الفصل الثاني:

سيهتم فيه بدراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية، و سنعرض فيه شرحا بسيطا حول طريقة الترسيب بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، و أجهزة المعاينة و معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة كطيف انعراج الأشعة السينية، و طيف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) و طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) و قياسات المقاومة بطريقة المسابر الأربعة.

❖ الفصل الثالث:

سيعرض فيه أهم النتائج التجريبية المحصل عليها و التي تخص الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالنحاس و الكوبالت معا (ثنائية التطعيم) بغية التعرف على مدى تأثير التطعيم بالنحاس و الكوبالت معا على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة العربية:

- [1] ي. اسماعيل حميد، دراسة تأثير طريقة التحضير على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (PdS)، مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد. 6، العدد. 2، 2010.
- [2] س. عزارة حسين، غ. خليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين $ZnFe_2O_4$ ، مجلة جامعة كربلاء العلمية، المجلد. 16، العدد. 1، 2018، ص. 66-58.
- [3] ع. جمعة حيدر، ن. بخيت حسن، ع. صلاح حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد. 22، العدد. 1، 2012.
- [4] ا. خليل إبراهيم، دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء $ZnIn_2S_4$ الرقيق، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، المجلد. 3، العدد. 2، 2009.
- [5] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية أغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [6] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهايات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [8] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2016.
- [9] غ. سرحان أحمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة بالبولىمر و قياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد. 25، العدد. 2، 2012.
- [11] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.

مراجع باللغة الأجنبية:

- [7] P. J. Durrant, General and Inorganic Chemistry, 3rd ed, Bulter and Tanner Ltd, London, 1964.
- [10] D. R. Juarez Perez, G. Delgado, Properties of ZnO: Al thin films obtained by the Sol-Gel method, Modern Physics Letters B, Vol. 15, N°. 17, 18, 19, P. 730, 2001.

الفصل الأول

دراسة عامة للأكاسيد الناقلة

الشفافية (TCO)

I. الفصل الأول: دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

1.1. تمهيد:

الأكاسيد الموصلة الشفافة هي عبارة عن أشباه نواقل مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO, SnO₂, In₂O₃) [1]. تعتبر من المواد المميزة، لما تتمتع به من ناقلية كهربائية و شفافية ضوئية في الوقت نفسه [2]، إذ تتميز بارتفاع توصيلتها و نفاذيتها البصرية (الشفافية) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 nm - 1500 nm) على الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي [3]. إن كفاءة المركبات الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها و عادة ما تكون الطبقات الرقيقة تعتمد على المواد الداخلة في تركيبها و التي تعرف بالأكاسيد الموصلة الشفافة [4]. و هي مواد تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية كشاشات النواذ المسطحة و الترانزستورات، و التطبيقات البصرية كالخلايا الشمسية و النواذ الذكية. و هذه المواد تحضر على شكل شرائح رقيقة سمكها من رتبة النانومتر بتقنيات متعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري التي تعد من أسهل و أبسط الطرائق [5]. أكسيد النيكل هو شبه ناقل حيث يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يكون ذو لون أخضر، و من مصادره النيترات و الكلوريد و الآسيتات [6]، حيث أن الطبقات الرقيقة لأكاسيد المعادن الغير النقية مثل أكسيد القصدير و أكسيد الكاديوم و أكسيد النيكل و غيرها عندما ترسب تحت ظروف ملائمة تكون شفافة بصريا فضلا عن كونها موصلة كهربائيا [4]. و يعتبر أكسيد النيكل (NiO) أكسيذا ناقلا شفافا و له استعمالات عديدة كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية و كذلك في خلايا الوقود كمحفز و أيضا كمتحسس للغازات [7].

في هذا الفصل سنتطرق إلى دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة بتبيان خصائصها الكهربائية و الضوئية و أبرز تطبيقاتها حيث سنهتم بأكسيد النيكل (NiO) محل الدراسة.

2.1. لمحة تاريخية:

بدأت دراسة TCO في بداية القرن العشرين مع العالم الألماني "Karl Baedeker" في عام 1907م عندما لاحظ طبقة رقيقة شفافة و موصلة من أكسيد الكاديوم (CdO) [6, 8]، الذي اعتبره أكسيذا ناقلا شفافا ذو فاصل طاقي ضعيف و شفافية للضوء ضعيفة أيضا، و لم يحض باستعماله في التطبيقات العملية [9]. لكن ظهر تقدم حقيقي لهذا النوع من الأكاسيد مع اكتشاف أكسيد القصدير (SnO₂) في عام 1931م و الذي قد تم تطعيمه بالأنتيموان (SnO₂:Sb) و الكلور (Cl) و الفلور (F) في عام 1946م، 1947م و 1951م على التوالي [6]، و أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (In₂O₃:Sn) و ذلك في عام 1954م من طرف "G.Rupprecht". و في عام 1960م ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO, SnO₂, In₂O₃) و اكتشفت أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة، و بعد عام 1980م ظهرت المركبات الثلاثية مثل (CdIn₂O₄, Cd₂SnO₄) و أيضا متعددة المركبات، و في أغلب مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت معظمها أنصاف نواقل من نوع n. لوحظ من طرف أحد الباحثين سنة 1993م النوع p المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات، و منذ عام 1995م حضت TCO اهتماما كبيرا من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح (أغشية) رقيقة [9]. لذا توالت الدراسات لمعرفة خواص المادة إذ شغلت مكانا بارزا في البحوث النظرية و التطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [3].

3.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

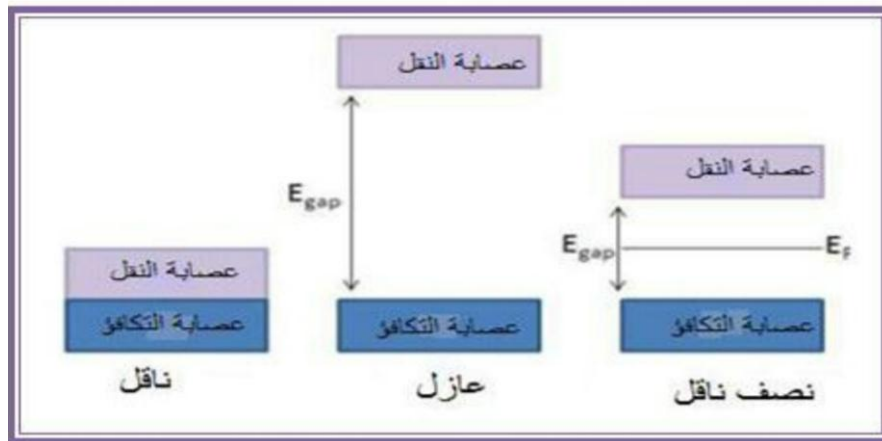
تصنف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف من حيث قابليتها للنقل الكهربائي و هي: مواد ناقلة (Conductor materials) و مواد عازلة (Insulator materials) و مواد نصف ناقلة (Semiconductor materials)، و كذلك من حيث مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (Eg) و هي التي تفصل بين حزمة التكافؤ (BV) و حزمة التوصيل (BC) [10]. يظهر الشكل (1.I) مخطط حزم الطاقة لمختلف المواد.

* الموصلات: تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل و بالتالي لا توجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال [11]، و ناقليتها الكهربائية عالية في حدود $(10^3 - 10^8)(\Omega.cm)^{-1}$ [10].

* العوازل: تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev و بالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند استلامها الطاقة الكافية المساوية لفجوة الطاقة [11]، و ناقليتها ضعيفة جدا تتراوح قيمها في المجال $(10^{-18} - 10^{-8})(\Omega.cm)^{-1}$ [10].

* أشباه الموصلات: لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة، و تتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة، و تكون موصلة عند درجات الحرارة العالية من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة ($T=27^\circ C$) يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، و عند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلا جيدا و لهذا تدعى شبه موصل [11]، و ناقليتها في حدود $(10^{-8} - 10^3)(\Omega.cm)^{-1}$ [10].

إحدى أهم أشباه الموصلات الشفافة أو ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conductive Oxides) و يطلق عليها اختصارا (TCO)، و هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيدية [1]، و يرمز لها (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، X.Y أعداد ستوكيومترية [12].



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة و أنصاف النواقل و العوازل [13].

و تكون نصف ناقل من نوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب)، أو تكون نصف ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات و الجدول (1.I) يوضح بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [9].

الجدول (1.I): بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [9].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

الأكاسيد الشفافة هي ذات فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev مقارنة بتلك بالنسبة لأشباه النواقل، و هي شفافة بصريا في الأطوال الموجية المرئية (400nm) < λ < 800(nm) و هي شفافية عالية قد تفوق 80 % و لها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعادن [8, 13].

4.I. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتلك أشباه الموصلات عددا من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، و من تلك الخواص [14]:

* يمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 nm – 1500 nm) [1].

* في الأطوال الموجية (400 nm – 800 nm) تكون لها شفافية عالية [15].

* من خلال الظاهرة الكهروضوئية فإنها تبدي حساسية للضوء عند تعرضها له [14].

* مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيلته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، و تعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة و عند الدرجات المنخفضة تكون شبه عازل [14].

* عند إحداث بعض العيوب فيها أو احتوائها على الشوائب فإنها ذات حساسية شديدة، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية أي هيمنة نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى توهين النوع الآخر [14].

5.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في جل التطبيقات من الأفضل استعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية و ضوئية جيدة، بمعنى ناقلية كهربائية جيدة و شفافية عالية في المجال المرئي، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة حرارة الترسيب، السمك و كذلك التقنية المستعملة، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية اختيار المواد (TCO) في التطبيقات العملية [9].

في هذا السياق تم اقتراح معامل من طرف العالم "G. HAACKE" في عام 1976م، و الذي يربط بين الخصائص الكهروضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [2, 16]، عدة تطبيقات للأكاسيد الناقلة الشفافة تتطلب نفاذية ضوئية مع ناقلية كهربائية عاليتين، هذا المعامل يعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية R_s و يسمى بمعامل الجودة و وحدته (Ω^{-1}) و يرمز له بالرمز F_{TC} و يعطى بالعلاقة التالية [9]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1.I)$$

حيث:

F_{TC} : عامل الجودة (Ω^{-1}).

T : النفاذية الضوئية.

R_s : المقاومة السطحية (Ω).

باستخدام المعادلة (1.I) يمكن مقارنة العديد من (TCO)، إذا كان امتصاص (TCO) مرتفعا جدا تكون التوصيلية منخفضة جدا. أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه توصيلية عالية و امتصاص منخفض للعيان و عامل الجودة عالي بين ($7 \Omega^{-1}$ و 0) [12].

كذلك قام العالم "G.R Gordon" بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (2.I) [17]:

الجدول (2.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [11].

معامل الجودة (Ω^{-1})	أكسيد
7	ZnO: F
7	Cd ₂ : SnO ₄
5	ZnO: Al
4	In ₂ O ₃ : Sn
3	SnO ₂ : F
3	ZnO: Ga
2	ZnO: In

6.I. الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تكمن أهمية الأكاسيد الناقلة الشفافة بما تزخر به من خصائص، التي يمكن تصنيفها إلى خصائص كهربائية و ضوئية مهمة و هذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها و الاستفادة منها، فهي تملك ناقلية كهربائية جيدة و شفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي و تقنية الترسيب المتبعة [18].

1.6.I. الخصائص الكهربائية:

في عام 1970م بدأت عملية التطوير و الاهتمام أكثر بالأكاسيد الناقلة الشفافة أين توجهت الأبحاث حول معرفة ما تتمتع به هذه المواد من خصائص كهربائية تجعلها مادة أساسية ضمن تكنولوجيا العصر الحديث [2]، و على حسب هذه الخواص الكهربائية تصنف هذه الأكاسيد على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبيا [19].

. عرض الشريط الممنوع لـ TCO:

يعرف الشريط الممنوع بأنه تلك الحزمة التي تفصل بين عصابتي التكافؤ (BV) و النقل (BC)، كما يمكن تقدير قيمته باستخدام العلاقة التالية [2]:

$$E_g = E_C - E_V \quad (2.I)$$

حيث:

E_g : قيمة الفجوة الطاقة (eV).

E_C : أدنى قيمة لحزمة النقل (eV).

E_V : أعلى قيمة لحزمة التكافؤ (eV).

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض يتغير من (3.01 eV - 4.6 eV)، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها:

نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب. الجدول (3.I) يوضح بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [20].

الجدول (3.I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [18].

الفاصل الطاقى (ev)	TCO
4.2 – 3.6	SnO ₂
3.3 – 3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2 – 3	TiO ₂
4 – 3.6	NiO

. المقاومة السطحية R_s :

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة، التي يمكن وصفها بخصائص كهربائية شتى من بينها المقاومة السطحية التي يرمز لها بالرمز R_s أما وحدة قياسها فهي الأوم (Ω) [2]، و يعبر عن هذه الأخيرة بأنها النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة ρ و سمك الطبقة الرقيقة. فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [21]، مسببة تحويلا للطاقة الكهربائية إلى حرارة أو ضوء أو أي

أشكال أخرى للطاقة، فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [14]. و يعبر عنها بالعلاقة (3.I) [11]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3.I)$$

حيث:

ρ : المقاومة الكهربائية للمادة ($\Omega.cm$).

d : سمك الطبقة (cm).

كما تعرف بالعلاقة التالية [17]:

$$R_s = c' \cdot \left(\frac{U}{I} \right) \quad (4.I)$$

حيث:

c' : معامل التصحيح و يساوي 4.532.

U : فرق الجهد (V).

I : شدة التيار (A).

. الناقلة الكهربائية σ :

هي معيار يعبر عن قابلية الوسط لانتشار حاملات الشحنة خلاله، و تتأثر الناقلة الكهربائية بعدة عوامل مثل التركيب الكيميائي للمواد و حالة إجهاد البنية البلورية [11]، و تعرف على أنها الجداء بين المقادير التالية كثافة و حركية حاملات الشحنة و الشحنة الكهربائية [20]. و تعد أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية و يرمز إليها بالرمز (σ) و وحدتها هي $(\Omega.cm)^{-1}$ و يعبر عنها بالعلاقة التالية [5, 11]:

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (5.I)$$

q : الشحنة الكهربائية (C).

n : كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ : حركية حاملات الشحنة ($cm^2/V.s$).

ρ : المقاومة ($\Omega.cm$).

تظهر العلاقة الأخيرة (5.I) بأن الناقلة الكهربائية تتناسب مباشرة مع كثافة حوامل الشحنة الحرة و حركيتها، التي بدورها تحدد قيمة الفاصل الطاقي الممنوع E_g [2].

. الحركة الكهربائية μ :

تعتبر الحركة الكهربائية على سرعة و مدى تأثر حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب) بالمجال الكهربائي في الشبكة البلورية للمادة. حركة حاملات الشحنة هي عامل مهم و مؤثر على الناقلية الكهربائية، بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. و في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بينها بالتالي تنقص الناقلية معها [11]. و يرمز للحركة الكهربائية بالرمز μ و وحدتها ($\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) و يعبر عنها بالعلاقة التالية [21]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V'} \quad (6.I)$$

حيث:

q : شحنة الإلكترون (C).

τ : زمن الاسترخاء بين تصادمين (s).

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg).

l : متوسط المسير الحر (cm).

V' : سرعة الحرارية للإلكترون (cm/s).

يوضح الجدول (4.I) بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (4.I): بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [9].

الخصائص	TCO
المقاومية ρ	أقل من $10^{-4} \times 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$
المقاومة السطحية R_s	10Ω
كثافة حاملات الشحنة n	أكبر من $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$
معامل الامتصاص a	أقل من $11.0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$
فاصل الطاق E_g	4 – 3.1 eV
النفذية T	أكبر من 90 %
الحركة μ	$50 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$

2.6.I. الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [20]، و تعد خصائص مهمة في عديد المجالات الصناعية و المختبرية [18]. و بالحديث عن الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة، فقد وجد أنها تتميز بشفافية ضوئية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، بينما يكون لها انعكاسية ضوئية مرتفعة في المجال تحت الأحمر من الطيف [23]، و تمثلت الخصائص الضوئية للمواد في ثلاث ظواهر

أساسية و هي: النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية [18]. و باستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص الضوئية (معامل الامتصاص، معامل الانكسار و معامل الخمود) [20].

. النفاذية T:

هي من المعاملات الضوئية المميزة لـ TCO، و تعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء (الإشعاع) النافذ عبر المادة و شدة الضوء الساقط على المادة (الشدة الابتدائية الساقطة على سطحها)، و يرمز للنفاذية بالرمز T و يعبر عنها بالعلاقة التالية [11]:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (7.I)$$

حيث:

I_T : هي شدة الشعاع النافذ.

I_0 : هي شدة الشعاع الساقط.

T : هي النفاذية و يعبر عنها بـ (%).

يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك، إذ يلعب دورا كبيرا و فعالا، فزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، و يرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة ظاهرة الامتصاص البصري و بذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، و يعتمد طيف النفاذية أيضا بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي و البلوري للمادة، هناك عامل آخر مهم و هو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط و بالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [11].

. الإنعكاسية R:

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما، إلى شدة الإشعاع الساقط [3]. و يعطى معامل الانعكاس بالعلاقة (8.I) [11]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (8.I)$$

بحيث:

I_R : شدة الشعاع المنعكس.

R : الإنعكاسية و يعبر عنها بـ (%).

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة (9.I) [24]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (9.I)$$

حيث:

 n : معامل الانكسار. K : معامل الخمود.. الإمتصاصية A :

الإمتصاصية للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة و شدة الضوء الساقط I_0 . و تعطى بالعلاقة [22]:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \quad (10.I)$$

حيث:

 I_A : شدة الضوء الممتصة. A : الإمتصاصية و يعبر عنها بـ (%).

و بما أن التدفق الكلي محفوظ، يمكن أن نكتب [25]:

$$I_A + I_T + I_R = 1 \quad (11.I)$$

$$R + T + A = 1 \quad (12.I)$$

. معامل الامتصاص a :

يمكن تحديد معامل الامتصاص انطلاقاً من علاقة "Beer-Lambert"، التي تربط بين النفاذية، الانعكاسية، الامتصاصية الضوئية وفقاً للعلاقة [26]:

$$T = (1 - R)e^{-ad} \quad (13.I)$$

حيث:

 a : معامل الامتصاص بـ (cm^{-1}). d : سمك الطبقة بـ (cm). R و T يمثلان النفاذية و الانعكاسية على الترتيب.

و يعرف معامل الامتصاص a بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، و يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) و نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [11].

. معامل الخمود K :

يعبر معامل الخمود عن كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، أي الفقدان في الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة و المادة و غيرها من العوامل التي تسبب في الفقدان في طاقة الموجة، و يمكن حساب معامل الخمود الذي يرتبط بمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [8]:

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad (14.I)$$

حيث:

K : معامل الخمود.

λ : الطول الموجي بـ (cm).

a : معامل الامتصاص بـ (cm^{-1}).

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) وفق العلاقة الآتية [3]:

$$n^* = n - iK \quad (15.I)$$

حيث:

n : الجزء الحقيقي.

K : الجزء الخيالي.

. معامل الانكسار (n):

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) و هو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [27]، و يمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية [28]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16.I)$$

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الانكسار و الطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و (Sellmeier) [3]، و يمكن من خلالهما حساب قيمة معامل الانكسار السكوني (n_0) باستعمال المعادلتين التاليتين:

1- نموذج (Cauchy): توصف علاقة التقريب (Dispersion Relation) حسب هذا النموذج بالمعادلة (17.I):

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (17.I)$$

حيث:

a، b : ثوابت.

n : معامل الانكسار.

λ : الطول الموجي.

2- نموذج (Sellmeier): و توصف علاقة التفريق في هذا النموذج بالعلاقة التالية:

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \quad (18.I)$$

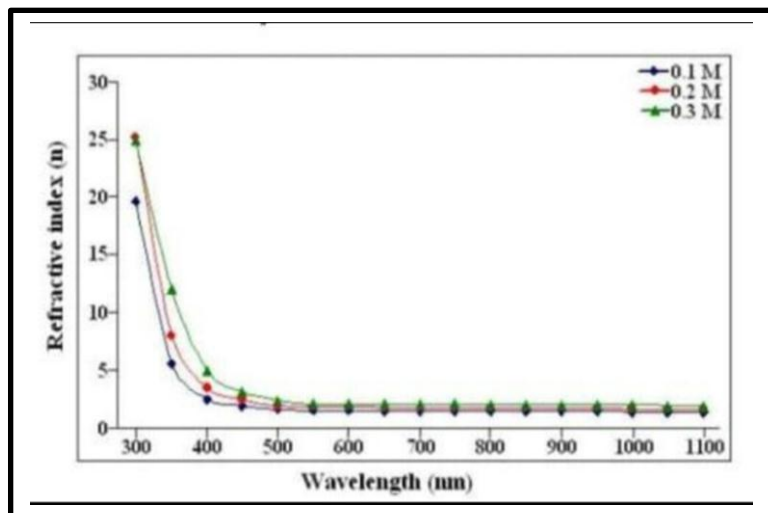
حيث:

B، C : ثوابت.

n : معامل الانكسار.

λ : الطول الموجي.

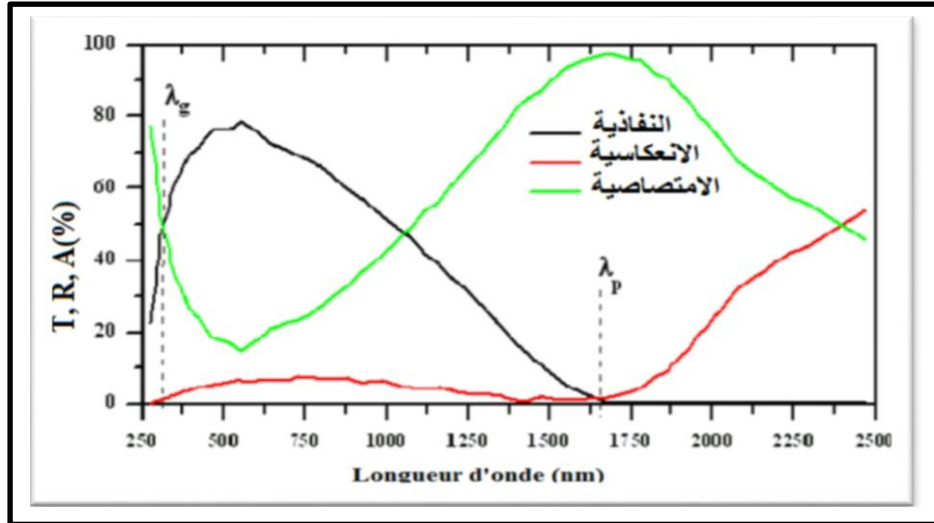
الشكل (2.I) يبين تأثير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل، إذ يلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [14].



الشكل (2.I): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل و بتراكيز مولية مختلفة [14].

إن قياس النفاذية و الانعكاسية و السمك للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الخمود (K) و معامل الانكسار (n) و الفاصل الطاقى (E_g).

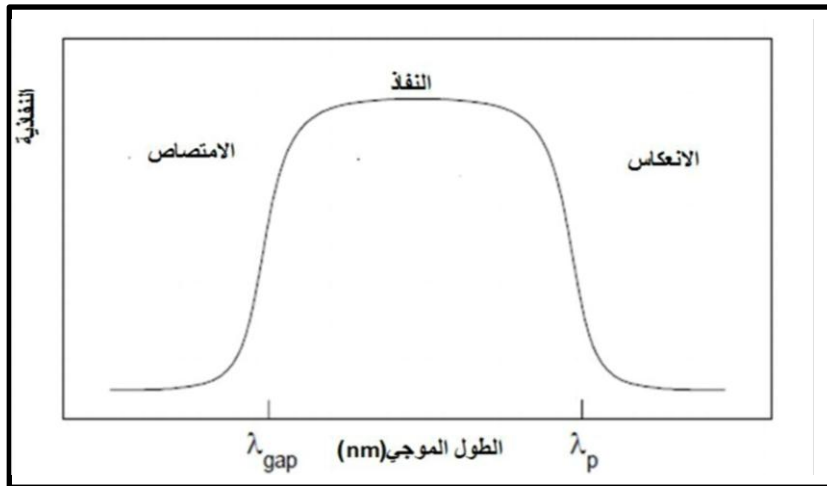
و الشكل (3.I) يبين طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأحد الأكاسيد الناقلة الشفافة [29].



الشكل (3.I): طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [29].

يظهر هذا المنحنى أن طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طول موجة λ_p ، λ_g بحيث أن هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_g - \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة [30, 31].

الشكل (4.I) يمثل تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_p و λ_g التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي و امتصاص بلازما الإلكترونات الحرة على التوالي.



الشكل (4.I): طيف المواد (TCO) (النفاذية، الإمتصاص، الإنعكاس) [18].

المجال $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال مجال أطوال الأمواج فوق البنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل [18].

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.01 – 4.6 eV) و يتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 nm إلى 400 nm نطاق (UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من BV إلى BC كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقى وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [18]:

$$a^2 \propto (hv - E_g) \quad (19.I)$$

a : معامل الامتصاص.

v : تواتر موجة الضوء.

h : ثابت بلانك.

E_g : الفاصل الطاقى.

المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$: في كامل هذا المجال و الذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، الأكاسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس و تكون موصلة كهربائيا كذلك [8, 18].

المجال $\lambda > \lambda_p$: يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكاسيد الناقل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق. الإنخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج يتم التعامل مع الإلكترونات الحرة كبلازما تهتز بتواتر v_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالعلاقة (20.I) [22]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} \quad (20.I)$$

حيث:

ϵ : السماحية الكهربائية النسبية.

λ_0 : الطول الموجي الذي من أجله تكون قيمة الانعكاس دنيا (nm).

إن الإلكترونات الحرة من قبل طبقة الأكاسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p . تعطى عبارة تواتر البلازما و الذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة N_e ، و السماحية الكهربائية للمادة ϵ_1' و السماحية في الفراغ ϵ_0 و كذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* بالمعادلة (21.I) [22]:

$$v_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1'}} \quad (21.I)$$

و العلاقة بين طول الموجي λ_p و تردد البلازما v_p كما يلي:

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{m^* \epsilon_0 \epsilon_1'}{N_e q^2}} \quad (22.I)$$

كما أن سماحية الكهربائية النسبية (ϵ) تتعلق بمعامل الانكسار (n) و معامل الخمود (K) يعبر عليها بالعلاقة (23.I) الموضحة كالتالي [2]:

$$\epsilon = (n - iK)^2 \quad (23.I)$$

حيث:

ϵ : السماحية الكهربائية النسبية.

n : معامل الانكسار و هو يمثل الجزء الحقيقي.

K : معامل الخمود و هو يمثل الجزء الخيالي.

فإذا كان:

$\lambda_p \ll \lambda < \lambda_p$: الجزء الخيالي للعبارة (23.I) يؤول إلى الصفر ما يجعل من الامتصاص ضعيفا، فينجر عالية معامل الانكسار يكون موجب و ثابت تقريبا مع تواتر موجة الإشعاع، هذا ما يمكن إظهاره بالعلاقة (24.I) [26]:

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\epsilon_\infty} \quad (24.I)$$

حيث:

ϵ_∞ : السماحية الكهربائية النسبية العظمى.

ω_p : تواتر البلازما (nm^{-1}).

ω : تواتر الإشعاع (nm^{-1}).

$\lambda_p \gg \lambda > \lambda_p$: فالجزء الحقيقي للعبارة (23.I) يكون سالبا و الخيالي كبير جدا، ما يعطي معامل انكسار كبير [2].

. ثابت العزل الكهربائي ϵ :

إن الاستقطاب الحاصل لشحنات مادة الوسط نتيجة امتصاص هذه الشحنات طاقة الحزمة الضوئية الساقطة عليها يدعى بثابت العزل المعقد للوسط (ϵ) [14]، و يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة و بسلوك معقد، و عند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، و إن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. و يعطى ثابت العزل الكهربائي بالعلاقة التالية [28, 3]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (25.I)$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل الكهربائي للمعد.

ϵ_1, ϵ_2 : الجزء الحقيقي و الخيالي لثابت العزل على التوالي.

يمكن أيضا حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، إذ يرتبط ثابت العزل للمعد (ϵ) بمعامل الانكسار للمعد (n^*) بالعلاقة (26.I) [3]:

$$\epsilon = (n^*)^2 \quad (26.I)$$

و من المعادلات (15.I) و (25.I) و (26.I) يمكن أن نستنتج المعادلة (27.I):

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - iK)^2 \quad (27.I)$$

يمكن كتابة جزئي ثابت العزل الكهربائي للمعد الحقيقي و الخيالي بالعلاقين التاليين [28]:

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \quad (28.I)$$

$$\epsilon_2 = 2nK \quad (29.I)$$

. التوصيلية الضوئية:

تعرف التوصيلية الضوئية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة تفاعل الإشعاع الضوئي مع مادة شبه الموصل و وحدتها (s^{-1})، و قد تم حساب التوصيلية الضوئية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة الآتية [3]:

$$\sigma = \frac{anc}{4\pi} \quad (30.I)$$

حيث:

c : هو سرعة الضوء في الفراغ (m/s).

7.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

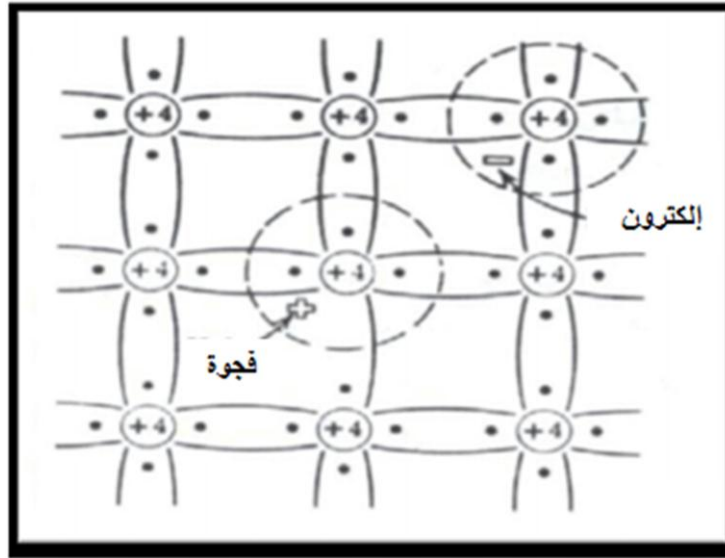
1.7.I الحالة الذاتية:

إن أشباه النواقل النقية و الخالية من الشوائب و كذلك الخالية من العيوب البلورية تدعى بأشباه النواقل الذاتية (من وجهة نظر مثالية)، و هي عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، و من أشهر هذه العناصر السليسيوم (Si) و الجرمانيوم (Ge) ترتبط ذرات هذه العناصر مع بعضها في روابط تساهمية لتكوين ما يسمى ببلورة المادة [32].

و من جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف (TCO) ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي [18].

عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون جميع إلكترونات التكافؤ لأشباه الموصلات موجودة في نطاق التكافؤ و لا يوجد منها في نطاق التوصيل لذلك فإن أشباه الموصلات في هذه الحالة تسلك سلوك العازل المثالي.

و عند ارتفاع درجة حرارة البلورة إلى درجة حرارة الغرفة 300 k تكتسب إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية لكسر الروابط التساهمية و ينتج عن ذلك تحرر إلكترونات و في هذه الحالة يصبح شبه الموصل موصل جيد للكهرباء ولكن إذا ما قورنت مع موصلية المعادن مثل الفضة و النحاس فإنها تعتبر صغيرة جدا. و لذلك تم إضافة الشوائب لأشباه الموصلات لزيادة توصيلتها [20]، يوضح الشكل (5.I) كيفية تحرر الإلكترون و تكوين الفجوة [16].



الشكل (5.I): كيفية تحرر الإلكترون و تكوين الفجوة [16].

يقع سوي فيرمي في شبه الناقل الذاتي في منتصف فاصل الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق، كما في المعادلة (31.I)، و الشكل (6.I) يوضح سويات الطاقة [15]:

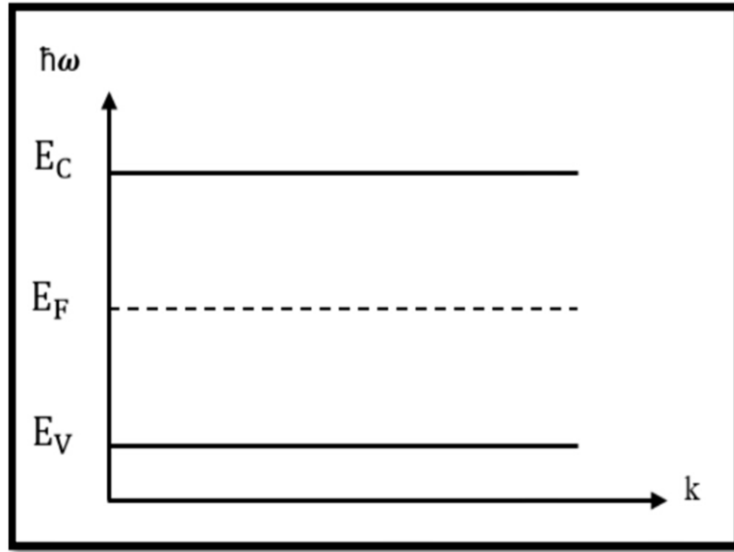
$$E_F = \frac{(E_C + E_V)}{2} \quad (31.I)$$

حيث:

E_F : طاقة سوي فيرمي (eV).

E_C : طاقة سوي النقل (eV).

E_V : طاقة سوي التكافؤ (eV).



الشكل (6.I): رسم تخطيطي يوضح سويات الطاقة (E_V, E_C, E_F) [15].

2.7.I. الحالة المطعمة:

عندما تضاف نسب قليلة و محدودة من الشوائب إلى بلور شبه ناقل (TCO) تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، و تعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، و إن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل و التكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل (TCO) المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين و ذلك بحسب نوع الشوائب المضاف إليه [18].

• التطعيم من نوع (n):

يدعى هذا النوع بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الغالبية هي الإلكترونات أما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Donor) إلى نصف الناقل النقي حيث تتخلى الذرات المانحة عن إلكترونها أين يظهر مستواها الطاقي قريب من عصابة النقل مباشرة، كما يحدد تركيز الإلكترونات الحرة الناتجة منها الارتفاع في الناقلية الكهربائية نتيجة لاقترب مستوى فيرمي من حزمة النقل [2, 10].

و في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون التطعيم من نوع (n) و ذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس Cu أو الحديد Fe أو الفلور F، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (n)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل، و زيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوي بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقي ضعيف و بالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في التوصيل، و عليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [15].

• التطعيم من نوع (p):

يدعى هذا النوع بالنوع الموجب ويكون هذا التطعيم بإضافة شوائب مستقبلة (قابلة) (Acceptor) حيث تكون مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة و على مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ، و تكون حاملات الشحنة الأغلبية في هذا النوع هي الفجوات [10].

التطعيم على النوع (p) لا يزال موضوع بحث، في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، و أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة هو أكسيد الزنك، و يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم - نيتروجين (Al - N) [18].

الشكل (7.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة (TCO) نقية و مطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم. و يعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (32.I)، و تكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss) [32].

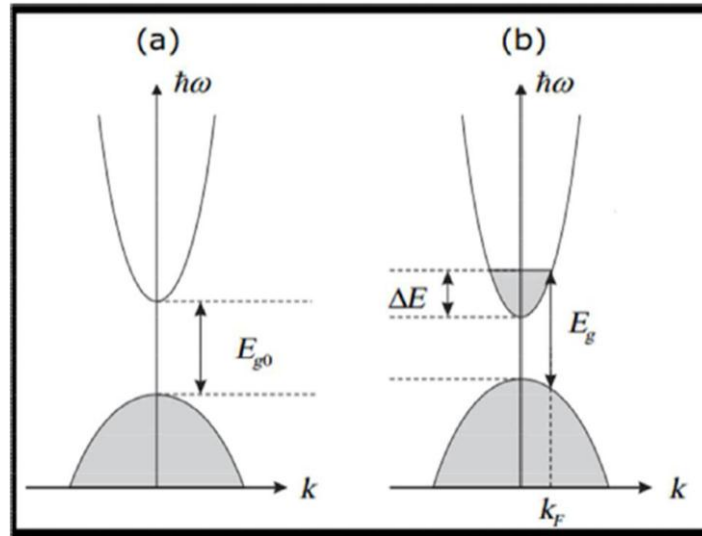
$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (32.I)$$

و يمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3N_e\pi^2)^{2/3}} \quad (33.I)$$

حيث:

N_e : تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).



الشكل (7.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b) [10].

8.I. الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

هناك نوعين من الانتقالات الإلكترونية و هما [3]:

1.8.I. الإنتقالات الإلكترونية المباشرة Direct Electronic Transitions:

في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية، فعند حدوث الانتقال بين أعلى و أوطاً نقطة لحزمتي التكافؤ و التوصيل على التوالي فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى و أوطاً نقطة فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition). الإنتقالات الإلكترونية المباشرة يكون فيها قعر حزمة التوصيل و قمة حزمة التكافؤ عند نفس النقطة في الفضاء (k) ($\Delta k = 0$) [14]، سيصاحب هذا الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط و إلكترون حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من قانوني حفظ الطاقة و الزخم محفوظين [3]، و في هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند ($E_g = hv$). و معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة (34.I) [14]:

$$ah\nu = P(h\nu - E_g)^r \quad (34.I)$$

حيث:

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

الأس (r) هي قيمة تعتمد على طبيعة الانتقال.

و من هنا فإن المعادلة (34.I) تحدد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، فعندما تكون ($r = 1/2$) يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان ($r = 3/2$) فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [3, 14].

2.8.I. الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة Indirect Electronic Transitions:

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ و قعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k)، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ و أية نقطة في حزمة التوصيل و بصورة غير عمودية و بذلك ستكون قيمة متجه الموجة ($\Delta k \neq 0$) [3]، و هذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم (Conservation of Momentum) الناتج عن تغيير متجه الموجة للإلكترون [14]، و هناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة، فعندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ و أوطاً نقطة في حزمة التوصيل و بصورة غير عمودية يسمى عندها بالانتقال غير المباشر المسموح (Indirect Allowed Transitions)، و عندما ينتقل الإلكترون في المناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطاً نقطة في حزمة التوصيل و بصورة غير عمودية يسمى عندها بالانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transitions)، و تدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة (Indirect – Band Gap) و فيها تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة (35.I) [3]:

$$ah\nu = P'(h\nu - E_g' \pm E_p)^r \quad (35.I)$$

حيث:

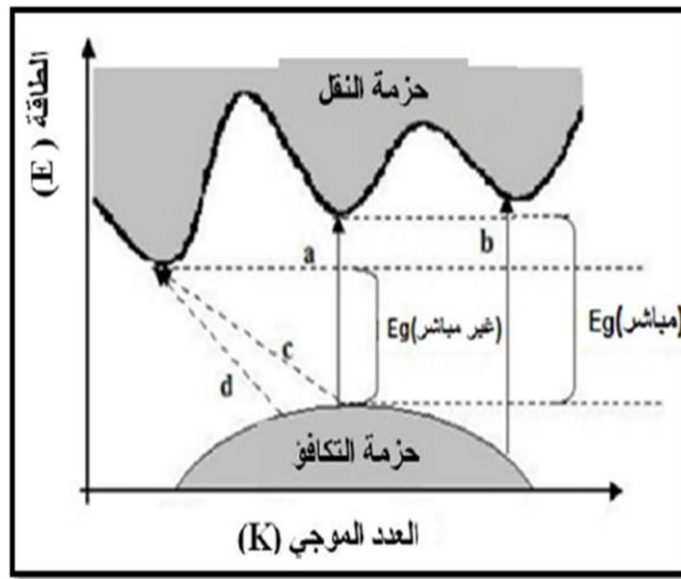
E'_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر (eV).

P' : ثابت.

$(+E_p)$: عملية امتصاص فونون (eV).

$(-E_p)$: عملية انبعاث فونون (eV).

في الانتقال غير المباشر المسموح تكون قيمة (r) مساوية إلى (2) في المعادلة (35.I)، أما في الانتقال غير المباشر الممنوع تكون قيمة (r) في المعادلة (34.I) مساوية إلى (3) [3]. الشكل (8.I) يبين أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة و غير المباشرة [3, 14].



الشكل (8.I): أنواع الانتقالات الإلكترونية، (a) مباشر مسموح، (b) مباشر ممنوع، (c) غير مباشر مسموح، (d) غير مباشر ممنوع [14].

9.I. أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الموصلة الشفافة العديد من التطبيقات من بينها:

- * الخلايا الشمسية [11].
- * نافذة الانعكاس للحرارة (الأفران، المباني،...) [18].
- * شاشات للعرض (الشاشات المسطحة و شاشات التحكم التي تعمل باللمس) [18].
- * الديود الضوئي [11].
- * الحماية الكهرومغناطيسية [33].

* جهاز استشعار الغاز (حساسات الغاز) [11].

* تجويف الليزر [33].

* نوافذ مضادة للتجمد [33].

الشكل (9.I) يوضح بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [15].



الشكل (9.I): بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [15].

10.I. أكسيد النيكل (NiO):

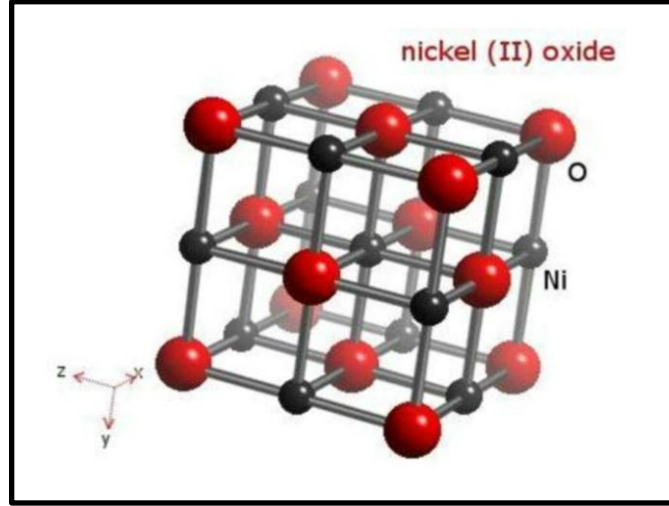
أكسيد النيكل مادة شبه موصلة يمكن الحصول عليها على شكل مسحوق بلوري أخضر، و هو ذو فجوة طاقة عريضة و مباشرة و مهمة جدا بسبب استقرارها الكيميائي الممتاز، بالإضافة إلى ما تمتاز به من خصائص بصرية و كهربائية و مغناطيسية حيث استخدم كمادة ضديدة فيرومغناطيسية (هذه الميزة من خصائص البلورات المتناظرة) مع ارتفاع استقراره الكيميائي و ديناميكيته الحرارية و لديه مقاومة جيدة للأكسدة، و هو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [3, 12]، و هو ذو كثافة (6.67 g/cm^3) و وزن جزيئي (842.87 g/mol) و درجة انصهاره (1984°C)، و يمتلك توصيلية كهربائية من نوع موجب (p-type) [14]، تكلفة تحضيره منخفضة و هو أيضا مادة تسمح بتخزين الأيونات. يمتاز بمتانة جيدة و إمكانية تصنيعه بواسطة سلسلة من التقنيات [20]. هو مادة شفافة للأشعة فوق البنفسجية، و المرئية و تحت الحمراء القريبة، و تستخدم بشكل كبير كأقطاب كهربائية شفافة، و النوافذ الضوئية بالإضافة إلى خلايا الوقود و شاشات العرض و غيرها من الأجهزة الإلكترونية [18].

1.10.I. البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO و يعرف باسم أكسيد النيكل الثنائي [34]، ذو تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه "CFC"، و هو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري إذ أن (Ni) ذو تكافؤ (2) و الأكسجين (-2) [14, 34]، و الشكل (9.I) يوضح البنية البلورية لأكسيد النيكل، حيث تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات أكسجين) حيث تكون مواقع أيونات

الأكسجين (O^{2-}) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، و أيونات النيكل (Ni^{+2}) في مركز و منتصف أضلع المكعب، حيث تشكل (O^{2-}) خلية مكعبة متمركزة الأوجه "CFC" و أيونات (Ni^{+2}) تمثل الجوار الأقرب [18].

تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل و الأكسجين بـ $R(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$ و $R(Ni^{+2}) = 72 \text{ pm}$ [12].



الشكل (10.I): هيكل أكسيد النيكل [35].

و تحتل ذرة الأكسجين الموقع $O(1/2, 1/2, 1/2)$ بالنسبة لذرة النيكل المرجع $Ni(0, 0, 0)$.

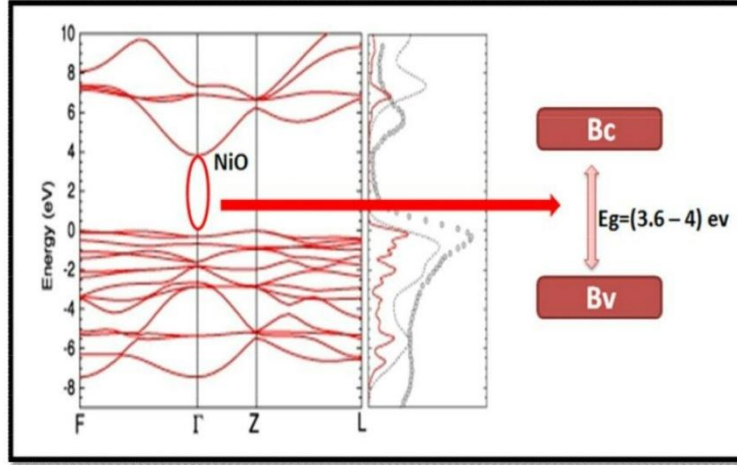
و المستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50 % من نيكل و 50 % أكسجين أما المستوي (111) فهو بالتناوب. و الوجه (111) قطبي و بالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر و الجدول (5.I) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [35].

الجدول (5.I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [35].

NiO	الصيغة الكيميائية	خصائص الشبكة
مكعب	الشبكة	
Fm-3m	المجموعة	
4.17	$a(\text{Å})$	
4.17	$b(\text{Å})$	
4.17	$c(\text{Å})$	
90	$\alpha(\text{Å})$	
90	$\beta(\text{Å})$	
90	$\gamma(\text{Å})$	

2.10.I. الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):

لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين (3.6 – 4 eV) و يختلف باختلاف الطرائق المستعملة في الترسيب. و الشكل (11.I) يوضح الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [33]:



الشكل (11.I): الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [33].

3.10.I. الخصائص الكهربائية:

إن أكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة و مادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106 Ω) و كذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة. و يعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستين و يستعمل في صنع الأنود الكهربائي و له عدة استخدامات بسبب الكفاءة الإلكترونية العالية و يمتلك غشاء أكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية و هو ذو متانة عالية و قابل للطلاء و ذو توصيلية من النوع الموجب (p-type) [3]. الجدول (6.I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [18].

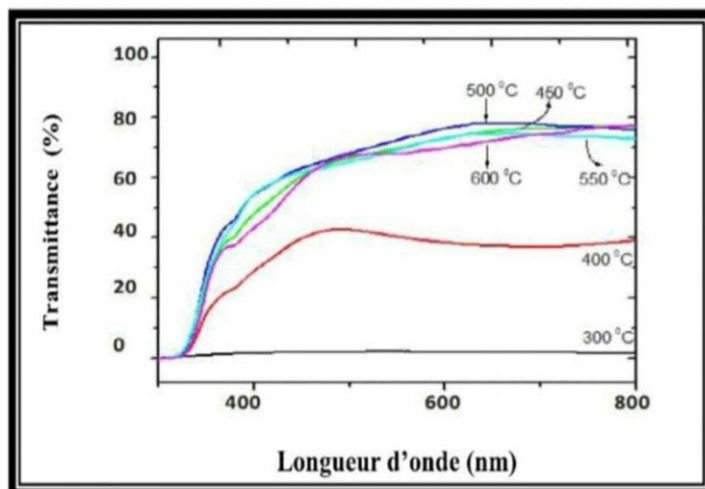
الجدول (6.I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [18].

أقل من 10	الناقلية $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$
1 – 0.1	الحركية $\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$
$10^{18} - 10^{19}$	تركيز حاملات الشحنة $n(\text{cm}^{-3})$
4 – 3.6	فجوة طاقة ممنوعة $E_g(\text{eV})$
11.9	ثابت العزل الكهربائي ϵ

4.10.I. الخصائص الضوئية:

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) و المرئية و تحت الحمراء القريبة [11]، أما الشفافية لأكسيد النيكل في المدى المرئي فهي مرتبطة بالتكافؤ، و أكسيد النيكل غير المتكافئ يظهر أقل نفاذية من أكسيد النيكل المتكافئ و هذا راجع إلى وجود Ni^{+3} ، أما قيمة معامل الانكسار فهي حوالي 1.6 – 2.33 [12]، (R.Both و A.Venter) الشكل (12.I) أشاروا إلى أن نفاذية الضوء

الفوق البنفسجي و المرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة جدا بالحرارة و درجة التأكسد و وضحو أن النفاذية عند 350°C ليست واضحة، إذن من أجل طبقات NiO خلال 2.5 h و درجة حرارة 450°C النفاذية تأخذ قيمة عظمى من (70 – 80 %) في مجال الأطوال الموجة (500 nm – 1000 nm). [11].



الشكل (12.I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5 h [11].

5.10.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):

يمكن الحصول على أكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود ذو كثافة (6.67 g/cm^3) و وزن جزيئي (842.87 g/mol) و درجة انصهار (1984°C). إن أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه و هي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري و من أكاسيده (Ni_2O_3) و يسمى (أكسيد النيكل الأسود) و يكون صلبا بلوريا و نقطة انصهاره (600°C) و يستخدم في تصنيع أملاح النيكل و محفزات النيكل [33]، و الجدول (7.I) يلخص أهم خصائص أكسيد النيكل الفيزيائية و الكيميائية [18].

الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل [18].

أكسيد النيكل	الإسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
842.87 g/mol	الكتلة المولية
مسحوق بلوري	المظهر
أسود أو أخضر	اللون
6.67 g/cm^3	الكثافة
1984°C	نقطة الانصهار
قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء

6.10.I. التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO):

إن الخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (الكهربائية، المغناطيسية، البصرية، البلورية) تجعل منها مادة مميزة يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات بينها:

* ديود العضوي الباعث لضوء (OLED) [11].

* محفز في التسجيل المغناطيسي ذو الشدة العالية [11].

* تلوين النظارات و التزجيج [11].

* المقاومات المغناطيسية (GMR) [11].

* الإلكترونيات و السيراميك [11].

* تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية [36].

* مفيدة في تكنولوجيا النواقد الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في صنع الليزرات و المرشحات و الطلاءات غير العاكسة [3].

* يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح و المركبات الأخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الأقطاب الكهربائية [3].

* يشوب الذهب بـ (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية [3].

* في بطارية نيكل الحديد و المعروفة أيضا ببطارية أديسون وهي مكونة من خلايا الوقود و الكثير من أملاح النيكل و المواد المحفزة، و قد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن [14].

* في صناعة الخزف الكهربائي و إنتاج السبائك [14].

* تستخدم في تطبيقات المكثف الفائق، النواقد الذكية، المرايا متغيرة الانعكاس، شاشات عرض المعلومات غير المشعة، و الألياف الضوئية النشيطة كما هو موضح في الشكل (13.I) [20].

* تستخدم في الخلايا الشمسية و تعمل كثنائيات باعثة للضوء و في تطبيقات أجهزة العرض [20].

* تستخدم الطبقة الرقيقة لأكسيد النيكل كطبقة وسيطة بين النحاس و مادة (ybco) فائقة الناقلية [20].



الشكل (13.I): بعض تطبيقات أكسيد النيكل [33].

11.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس و أكسيد النحاس:

✓ معدن النحاس:

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية و الانتقالية المهمة في الطبيعة، و غالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2})، و كذلك نحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{+3})، يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه. و الجدول (8.I) يوضح الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس [15].

الجدول (8.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس [15].

Cu	الصيغة الكيميائية
29	العدد الذري
63.54 g/mol	الكتلة المولية
1273 °C	درجة التبخر
2855 °C	درجة الغليان
8.93 g/cm ³	الكتلة الحجمية
a = 0.2866 nm	البعد البلوري

✓ أكسيد النحاس:

في الجدول (9.I) نبين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس.

الجدول (9.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النحاس [15].

CuO	الصيغة الجزيئية
أسود	اللون
79.545 g/mol	الكتلة المولية
1201 °C	درجة الانصهار
2000 °C	درجة الغليان

الكثافة	6.32 g/cm ³
نصف القطر الأيوني	0.69 Å
البنية البلورية	a=4.6837 Å ; b=3.4226 Å ; c=5.1288 Å
نوع نصف الناقل	النوع P

12.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت (Co):

الكوبالت هو المعدن الناقل في المجموعة (VIII B) من الجدول الدوري، عدده الذري 27، هذا ما يجعل توزيعه الإلكتروني الخارجي كالاتي $3d^74s^2$ ، الكوبالت يتشارك مع الحديد و النيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظيرا واحدا مستقرا و هو $^{59}_{27}\text{Co}$ ، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتين أكسدة هما (+2، +3)، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة و بلون رمادي فضي عند درجة حرارة الغرفة. و له الكثير من الخصائص المشابهة للحديد و النيكل و يعد مادة مغناطيسية بامتياز، و الجدول (10.I) يوضح الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت [33].

الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت [33].

الإسم الكيميائي – الرمز الكيميائي – العدد الذري	الكوبالت – Co – (Z=27)
التوزيع الإلكتروني	$[\text{Ar}] 3d^74s^2$
تصنيف العنصر	فلزي انتقالي
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
الكتلة المولية	58.933195 g/mol
نصف القطر الذري	0.745 Å
المظهر	صلب بلوري
درجة الانصهار	1495 °C
المقاومة الكهربائية	62.4 nΩ.m (عند 20 °C)
الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)	8.90 g/cm ³
السعة الحرارية المولية (عند 25 °C)	24.81 J/mol.k

13.I. خلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة و التي تعد من المواد التي تحظى بأهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية و الضوئية، ثم خصصت الدراسة بصفة خاصة لأكسيد النيكل و الذي هو محل الدراسة و تم عرض أهم خصائصه الفيزيائية، الكيميائية و البنوية بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة، و من ثم التعرف على أهم خصائص النحاس (Cu) و أكسيد النحاس (CuO)، و كذلك التعرف على أهم خصائص معدن الكوبالت (Co).

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية:

- [1] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد. 30، العدد. 6، بغداد، 2012.
- [2] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [3] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [4] م. عيسى منصور، ي. حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD، مجلة التربية و العلم، المجلد. 23، العدد. 2، العراق، 2010.
- [6] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.
- [8] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2016.
- [10] و. بن علي، ص. بوشول، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [11] م. العقون، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.
- [14] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [15] ج. بوصبيح صالح، ص. لبييات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [18] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [20] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.
- [22] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.

- [28] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيماوي الحراري و تأثير إشعاع كاما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2، 2012.
- [30] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017 .
- [31] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية و الضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.
- [32] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية أغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيماوي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [33] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [36] أ. أحمد كامل، س. سلمان جواد، أ. زيد عبد، تأثير السمك على الأنقالات الألكترونية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيماوي الحراري، جامعة ديالى، المجلد. 8، العدد. 3، العراق، 2012.

- [5] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Engineering sciences, Thèse de doctorat, Arts et M_etiers Paris Tech, France, 2009.
- [7] J. Ahmed, Study of Optical and electrical properties of nickel oxide (NiO) thin films deposited by using a spray pyrolysis Technique, J. of Modern Physics, Vol. 5, 2014, P. 2184-2191.
- [9] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université de Mohammed V-Agdal, Maroc, 2013.
- [12] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, Université de Badji mokhtar, Algérie, 2008.
- [13] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, Algérie, 2007.
- [16] A. Rahal, élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de magister, Université d'El-Oued, Algérie, 2013.
- [17] G. Gordon, MRS Bulletin, Criteria for Choosing Transparent Conductors, Vol. 25, N°. 8, 2000.
- [19] B. A. Azzououm, Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO, Mémoire magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mmouhamed Boudiaf, Algérie, 2014.
- [21] F. O. Hassani, Couches minces d'oxyde Spinelles et de Nanocomposites Spinnelle-CuOA Propriétés Semi-Conductrices Destinées à la Réalisation de capteurs de Gazé, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2009.
- [23] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benhaoua, B. Gasmi, Effect of Antimony doping on the structural optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic, Super lattices and micro structures, N°. 76, 2014, P. 105-114.

- [24] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, By prentice-Hall, Inc, 1971.
- [25] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnO thin films, J. Turk J Phy, Vol. 24, 2000, P. 651-659.
- [26] A. Rahal, Optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultrason, Thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2017.
- [27] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [29] M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the pechini method Thin Solid Films, Vol. 405, 2002, P. 228-233.
- [34] H. Moulki, Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces, Mémoire de docteur, Université de bordeaux, France, 2014.
- [35] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them, Doctoral thesis, University of Saarland, Germany, 2006.

الفصل الثاني

طريقة الترسيب المستعملة و

معاينتها

II. الفصل الثاني: طريقة الترسيب المستعملة و معاينتها.

1.II. مقدمة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و الذي تبلور عنها و أصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، حيث تتمتع الأغشية الرقيقة بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها السائبة، تعتبر الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافاً جوهرياً. يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدامها [1].

ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية و الكيميائية، و للأغشية الرقيقة أهمية صناعية و تكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية و في مجالات الأقمار الصناعية و الاتصالات و كواشف الأشعة الكهرومغناطيسية و في ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمتسعات و ثنائيات و مقاومات في الدوائر الكهربائية هذا فضلاً عن استخدامها في دوائر الفتح و الغلق و الذاكرة و كمرشحات و مرايا عالية الكفاءة إلى غير ذلك من الاستخدامات الواسعة [2].

سيتم التعرف في هذا الفصل على الأغشية الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرائق الفيزيائية و الكيميائية لتحضير الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية الرقيقة، حيث من المهم اختيار الطريقة البسيطة و الأقل تكلفة.

2.II. لمحة تاريخية:

يتعامل فرع فيزياء الأغشية الرقيقة مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً لا يتعدى ($1\mu\text{m}$)، و قد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدماً كبيراً على يد عدد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive) عام 1852م في حين تمكن العالم (Faraday) عام 1857م من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation) أما في عام 1876م فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، و في عام 1887م تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ و التي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، و تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik)، و بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين و حققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [3].

3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة:

من حيث المبدأ الأغشية الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسمك حيث يكون من رتبة النانومتر، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر أو عدة نانومترات بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة السائبة و حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنها في الحالة السائبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب [4].

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر و كبر نسبة السطح إلى الحجم منححتها ميزات فيزيائية فريدة قد تضاهي ميزات البلورات الأحادية أحيانا و تفوقها أحيانا أخرى [5]، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر [6].

4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Vanderwaals) أو تتفاعل كيميائيا معها. و يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات و قد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، الصلبة، الغازية أو الفراغ [7]، الشكل (1.II) يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.

1.4.II. حالة وسط نقل سائل:

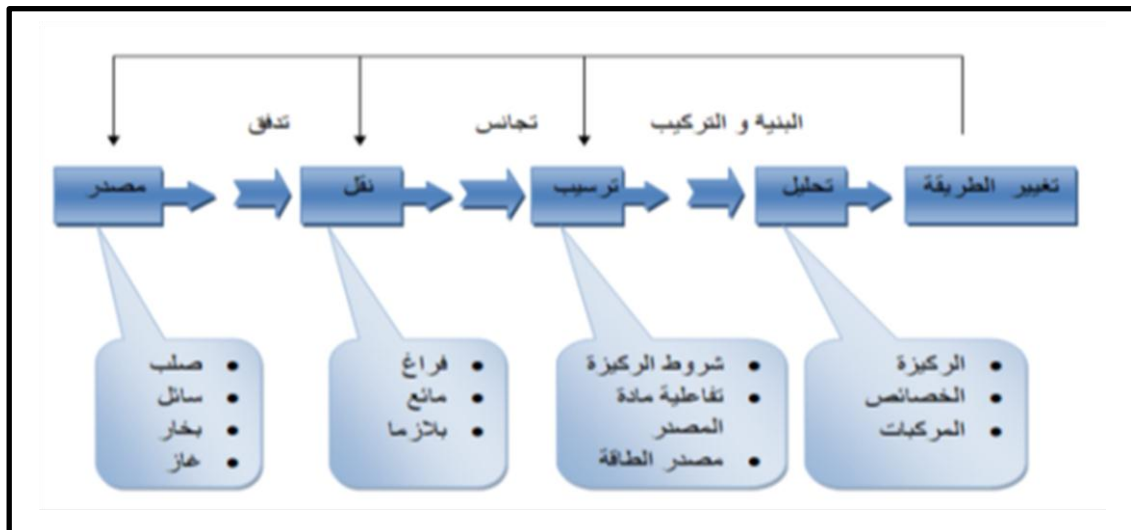
تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها و يرجع ذلك لتنوع طرائق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي [7].

2.4.II. حالة وسط نقل غازي أو الفراغ:

و تتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسافة المتوسطة بين تصادمين متتاليين) [7].

3.4.II. حالة وسط نقل صلب:

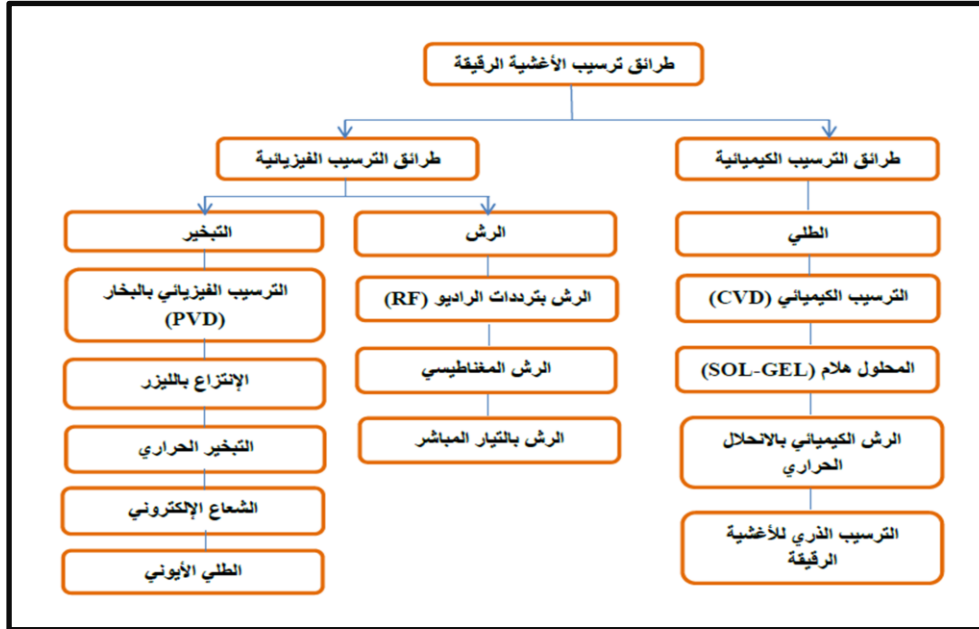
في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيقا، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعبا جدا [8].



الشكل (1.II): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [9].

5.II. طرائق تحضير الأغشية الرقيقة:

تعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بزيادة التطور العلمي و التكنولوجي [10]، و تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة و هذا راجع إلى الاستعمالات المتميزة و الكثيرة لهذه الطبقات. و تصنف هذه الطرائق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب [11]. و هي طرائق فيزيائية و أخرى كيميائية كما هو موضح في الشكل (2.II):



الشكل (2.II): الطرائق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة [12].

من بين الطرائق المستخدمة كثيرا طريقة الانحلال الكيميائي الحراري و هي الطريقة المختارة في بحثنا هذا لذلك سوف نهتم بدراستها بشكل أوسع.

6.II. طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

أول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) و ذلك سنة 1959م، حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [13]، و تعد تقنية معالجة الانحلال الحراري بالرش أكثر شيوعاً اليوم بسبب قابليتها للتطبيق لإنتاج مجموعة متنوعة من المواد الموصلة و شبه الموصلة [14]، تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرائق المهمة و المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة و خاصة في التطبيقات التكنولوجية، و تمتاز هذه الطريقة عن الطرائق الأخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليف و بساطة الأجهزة المستخدمة و يمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرائق الأخرى و أن الطبقات المحضرة لها استقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن و تحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [15].

هذه التقنية تعتمد على المحلول الأيوني الحاوي على عناصر المواد المترسبة، حيث يرش هذا الأخير بالاستعانة بهواء مضغوط عند درجة حرارة ملائمة. بعد وصول رذاذ المحلول إلى الركيزة يمكن أن تتشكل طبقة رقيقة صلبة بعد تفاعل المواد الكيميائية للمحلول مع الهواء على سطح الركيزة [16]، و تمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي:

- ❖ تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة [17].
- ❖ يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و استقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن [1].
- ❖ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و البصرية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة [1].
- ❖ يمكن التحكم بسهولة في معدل الترسيب و سمك الأغشية على نطاق واسع عن طريق تغيير معاملات الرش [14].
- ❖ الميزة الرئيسية لهذه الطريقة هي العمل عند درجة حرارة معتدلة (200 - 6000 درجة مئوية) و يمكن أن تنتج أغشية على مواد أقل قوة [14].
- ❖ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى [17].

أما عيوب هذه التقنية فهي [17]:

- ❖ أنها تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ❖ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

و الجدول (1.II) يوضح مزايا و عيوب بعض طرائق الترسيب.

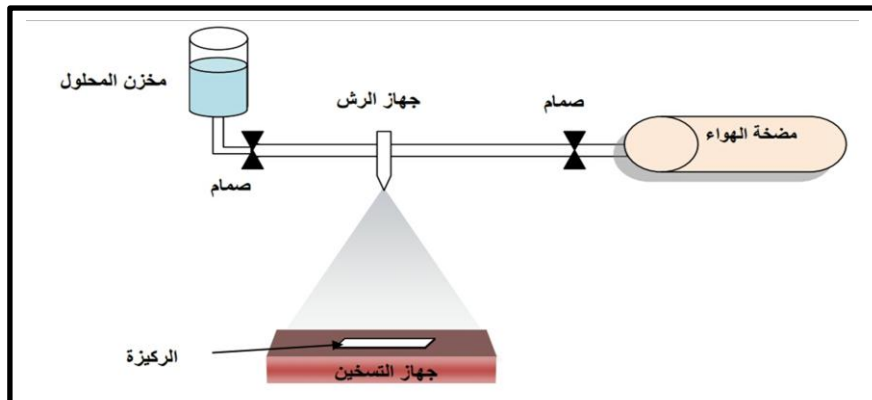
الجدول (1.II): مزايا و عيوب بعض طرائق الترسيب.

العيوب	المزايا	التقنية
<ul style="list-style-type: none"> ◆ تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير. ◆ تفكك التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها [18]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ تطوير مواد عالية النقاوة [18]. 	التبخير في الفراغ
<ul style="list-style-type: none"> ◆ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي. ◆ بطئ عملية الترسيب [19]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ الترسيب يتم تحت أجواء مراقبة [19]. 	الرش المهبطي
<ul style="list-style-type: none"> ◆ تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر. ◆ تكلفته العالية [5]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ بساطة تنفيذها. ◆ الإلتصاق الجيد. ◆ إمكانية استخدام أهداف صغيرة. ◆ لا تتطلب أي مصدر 	الإقتلاع بالليزر

	للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة [5].	
<ul style="list-style-type: none"> ◆ الحصول على أفلام غير نقية. ◆ مكلفة جدا [20]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ سهولة و سرعة التنفيذ [20]. 	<p>الترسيب الكيميائي للأبخرة (C.V.D)</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ غالبا ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية. ◆ إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة [4]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ تمكين تبلور هذه الشرائح دون اللجوء لعملية التلدين (المعالجة الحرارية). ◆ القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب. ◆ إنتاج شريحة موحدة السمك و جيدة الالتصاق [4]. 	<p>الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العاليي UHVCVD</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ التعقيد الكيميائي [18]. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها. ◆ التحكم بدقة في تركيز العناصر المتفاعلة و درجة الحرارة المستخدمة أثناء عملية تحضير الطبقة الرقيقة تكون منخفضة [18]. 	<p>تقنية هلام - سائل (Sol-Gel)</p>

1.6.II. وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالانحلال الكيميائي الحراري:

تتألف منظومة الانحلال الكيميائي الحراري من عدة أجهزة رتببت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة، الشكل (3.II) يوضح أهم عناصر المنظومة.



الشكل (3.II): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري [17].

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية:

- (1) مخزن المحلول: يحوي محلول الترسيب.
- (2) جهاز التحكم في تدفق المحلول: يسمح بالتحكم في تدفق المحلول.
- (3) جهاز التسخين: يتم استخدامه بغرض تسخين الركيزة و التحكم بدرجة حرارتها.
- (4) جهاز الرش: و من خلاله يتم تحويل المحلول إلى رذاذ و رشه على الركيزة.
- (5) حامل جهاز الرش: يتم بواسطته حمل جهاز الرش و الذي يسمح بالتحكم في البعد بين الركيزة و جهاز الترسيب.
- (6) الضاغط الهوائي: يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول إلى رذاذ.
- (7) جهاز التحكم في ضغط الهواء: و يعمل على التحكم في ضغط الهواء.

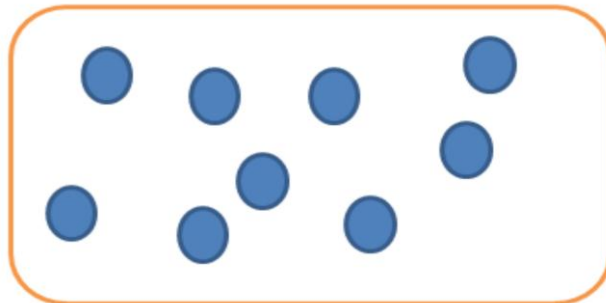
7.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعينة خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل التطور للغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل و هي [4]:

- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية و الذرية المناسبة.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و غالباً ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية و هي الأنوية المنشأة، الالتحام و النمو.

❖ مرحلة توضع الذرات:

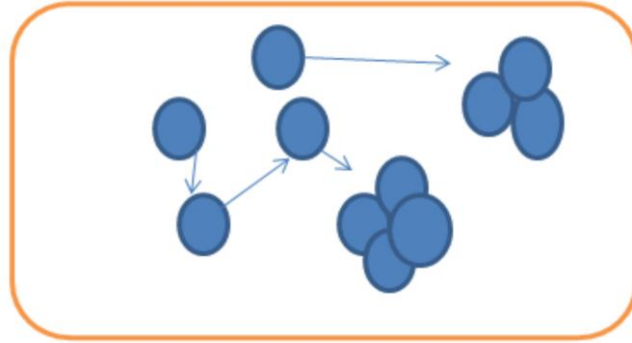
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على سطح الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة [7]، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة، و تنتقل على كل السطح [21]، بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضاً بالتتوي [7]، تكون هذه المجموعات غير مستقرة و تميل إلى الإستقرار تحت شروط معينة للتوضع. و بعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكياً و اجتازت حاجز التتوي [21]، كما هو موضح في الشكل (4.II).



الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة [4].

❖ مرحلة الالتحام:

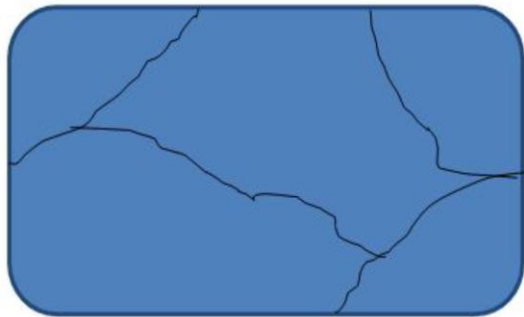
هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة و ذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة و التحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال: زيادة درجة حرارة الركيزة). عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية و الانضمام إلى بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة تنمو في اتجاهات مختلفة، ينتج عن هذا الالتحام طبقة رقيقة متعددة التبلور، بينما في الحالة المعاكسة تنتج طبقة رقيقة أحادية التبلور [5]، الشكل (5.II) يوضح هذه المرحلة.



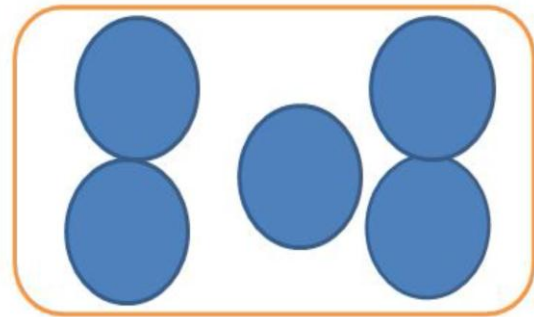
الشكل (5.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [22].

❖ مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكل طبقة رقيقة، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام، حيث يزيد نمو الجزر و يزيد اقترابها من بعضها (الزيادة في هذا النمو نحصل عليها عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة) تاركة فجوات على الركيزة. تكون بنية الطبقة في هذه المرحلة بشكل جزر غير متواصلة ثم إلى شبكة مسامية يتم بعدها تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) [5]. حيث يوضح الشكل (6.II) مرحلة النمو.



b

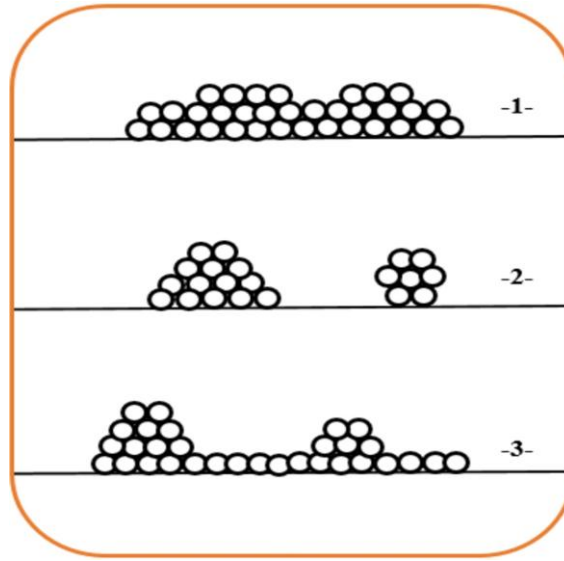


a

الشكل (6.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [22].

فقد لوحظ تجريبيا وجود ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي [22]:

- 1- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) و يدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe)، حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع سطح الشريحة حيث يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة.
- 2- نمط ثلاثي الأبعاد (3D) و يسمى بنمط (Weber-Volmer)، و فيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات.
- 3- النمط المختلط و يسمى عادة (Stranski-Krastanov) و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، الشكل (7.II) يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة.



الشكل (7.II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [22].

8.II. تأثير بعض معاملات SPT الرئيسية على جودة الأفلام المودعة:

يتناول هذا القسم تأثير بعض معاملات SPT الرئيسية على خصائص الأفلام المودعة منها [14]:

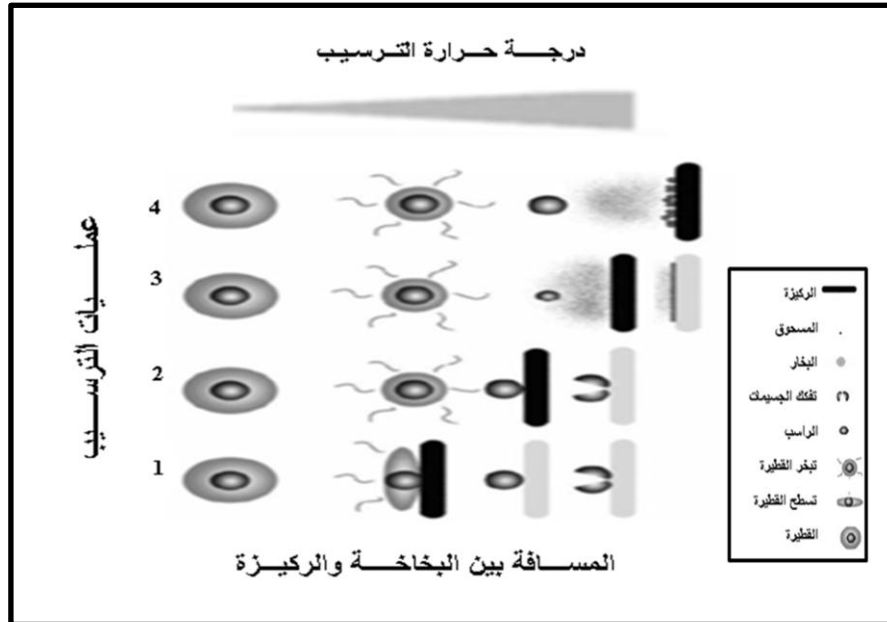
1.8.II. تأثير درجة الحرارة:

إن درجة حرارة سطح الركيزة هي المعلمة الرئيسية التي تحدد شكل و خصائص الفيلم، و قد تم الإبلاغ عن ذلك في العديد من الدراسات [14]. فمن خلال زيادة درجة الحرارة، يمكن أن يتغير شكل الفيلم من بنية متشقة إلى بنية مجهرية مسامية. يمكن تغيير خصائص الأفلام المودعة و بالتالي التحكم فيها عن طريق تغيير درجة حرارة الترسيب، مما يؤثر على الخصائص الهيكلية و البصرية و الكهربائية للأغشية الرقيقة [14].

2.8.II. تأثير المسافة بين البخاخة (الفوهة) و الركيزة:

في حالة تغيير المسافة بين البخاخة (الفوهة) و الركيزة، هناك أربعة أنواع من العمليات التي قد تحدث أثناء الترسيب موضحة في الشكل (8.II)، في العملية الأولى ترش القطيرة على الركيزة و تتسطح ثم تتبخر

عليها و تترك راسباً جافاً يحدث فيه التحلل (تفكك الجسيمات). في العملية الثانية يتبخر المذيب قبل أن تصل القطيرة إلى السطح و يصطدم الراسب بالسطح الذي يحدث فيه التحلل (تفكك الجسيمات). في العملية الثالثة يتبخر المذيب كلياً بجوار الركيزة، ليخضع لتفاعل يؤدي إلى تشكيل فيلم رقيق عليه، و هي المرحلة المثلى لطريقة الانحلال الكيميائي الحراري. في العملية الرابعة عند أعلى درجات الحرارة، يتبخر المركب المعدني قبل أن يصل إلى الركيزة و يحدث التفاعل الكيميائي في طور البخار [14].



الشكل (8.11): رسم تخطيطي يوضح عمليات الترسيب المختلفة التي تحدث عند تغير المسافة بين البخاخة و الركيزة و تغير درجة حرارة الترسيب [14].

3.8.11. تأثير حل محلول الترسيب:

يؤثر محلول الترسيب من خلال نوع المذيب (الماء أو الكحول...إلخ) و نوع الملح و تركيزه و المطعومات على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للفيلم المتشكل. و بالتالي يمكن تغيير العديد من خصائص الفيلم المودع عن طريق تغيير التركيب الكيميائي لمحلول الترسيب مثل سمك و مظهر الغشاء و البنية الكيميائية و الخصائص الكهربائية و البصرية [14].

9.11. تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية دقيقة و مثالية، كما تعتبر تقنيات وصف الأغشية الرقيقة أنجح الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) ذو النقاط الأربعة...إلخ [1].

1.9.11. الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص البنيوية (التركيبية) للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة و نظم رصفها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية

على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و نوع و نسب مواد التطعيم و غيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [3].

II.1.1.9.1. حيود الأشعة السينية:

في عام 1895م اكتشف رونتنجن (William Conrad Roentgen) سر الأشعة التي تستطيع اختراق جسم الإنسان و سماها الأشعة X، لأنه لم يعلم شيئا عن طبيعتها آنذاك، فهي تعتبر أحد أنواع الأمواج الكهرومغناطيسية تقع بين الأشعة غاما (γ) و الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، طولها الموجي من رتبة أنغشتروم ($\approx 0.1 \text{ nm}$) [20].

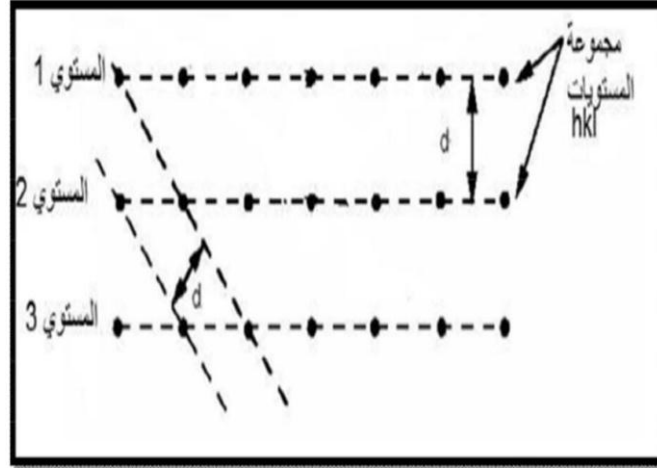
من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية و تسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية و حجم البلورات) للعينات المدروسة [15]. تطور العمل و ازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع و كبير في مجالات عدة [22]، ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات، بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات، بعد ذلك حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912م انطلاقا من شبكة بلورية طول موجة (X)، و بالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة، و يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية لتحديد طبيعة و بنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن، بلورات) [23].

II.2.1.9.2. مبدأ حيود الأشعة السينية:

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، و هو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية (d_{hkl}) و بقرائن ميلر (hkl)، تقاس هذه المسافة عن طريق حيود الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [23]، فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة [18]. تعتمد هذه التقنية أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، فتحيد هذه الأشعة عن مسارها بعد ولوجها إلى العينة مشكلة بذلك شدات متفاوتة تسمى قمم الحيود للأشعة السينية. تنتج هذه الأخيرة من التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة [24].

II.3.1.9.3. المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاث اتجاهات، و يطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، و تتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية و تسمى بالمستويات الشبكية كما هو موضح في الشكل (II.9) [23].



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [23].

4.1.9.II. قانون براغ:

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، و تعاني الأشعة الساقطة حيوداً أو انحرافاً عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسماً من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن و إن لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن [3].

حيود الأشعة السينية عبارة عن طريقة تستخدم عادة للتوصيف البلوري للمادة، تسمح بتحديد بنية المادة المدروسة و طور تبلورها، كما تسمح بتحديد حجم حبيبات هذه المادة، يعتمد مبدؤها على علاقة براغ [23].

حيث تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة و المنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية [3]، و قانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة (1.II) [25]، و الشكل (10.II) يوضح رسم تخطيطي لقانون براغ:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.II)$$

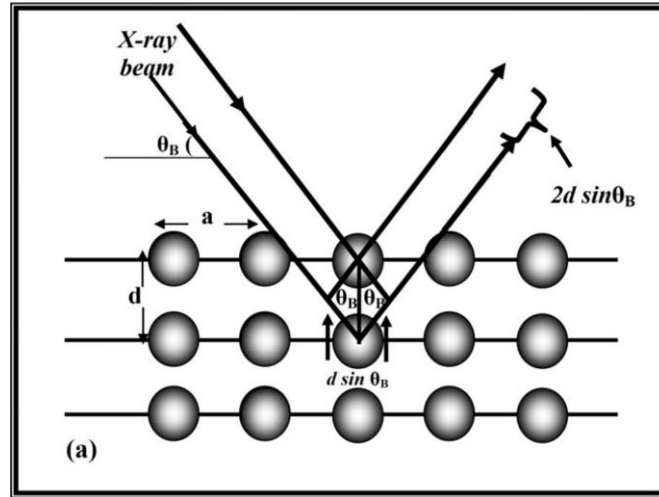
حيث:

θ : زاوية براغ.

λ : الطول الموجي (Å).

d_{hkl} : المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري (Å).

n : عدد طبيعي و يمثل مرتبة الحيود.



الشكل (10.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين [10].

حيث إذا كانت n تساوي واحد فإن حيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى، و كلما ازدادت رتبة الحيود فإن الشدة تقل، و يحدث الحيود للأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعين من خلال d). و يمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج و تقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط و من ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن [1]:

$$\lambda \leq 2d \quad (2.II)$$

5.1.9.II. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز انعراج الأشعة السينية، و ذلك تبعا للشركات المنتجة، و كذا الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة. و عموما يتكون الجهاز من ثلاثة عناصر رئيسية و هي [8]:

- مصدر الأشعة السينية.
- كاشف لعد الأشعة المنعرجة.
- حامل للعينة المطلوب دراستها.

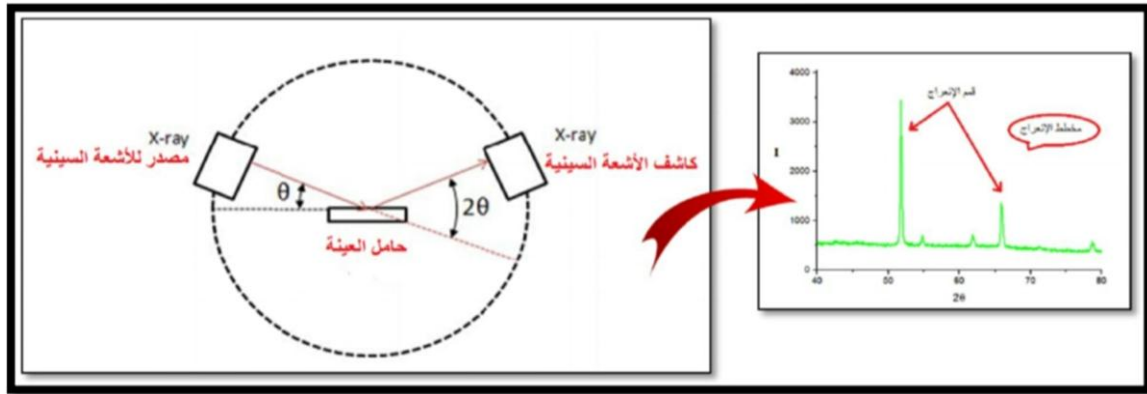
يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة و كاشف الأشعة السينية، و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) ، و بمساعدة الجداول المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme)، و هو يعبر عن تغيرات شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، و بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المعطيات [1]. و الشكل (11.II) يوضح جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [22].



الشكل (11.II): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [22].

توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [1].

يمثل التركيب في الشكل (12.II) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون.



الشكل (12.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [26].

6.1.9.II. المعلومات البنيوية:

➤ ثابت الشبكة (a):

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة و التي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة [3]، حيث كل المواد التي تملك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d و معاملات ميلر (h, k, l) يسمى ثابت الشبكة [5]، ففي حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO). (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن $(a=b=c)$ و بذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [3]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.II)$$

➤ **قد الحبيبية (D):**

إن القد الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة، و يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر حيث تسمح بتقدير قد الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة السينية X كما يلي [20]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.II)$$

حيث K يعطى بالعلاقة [8]:

$$K = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} = 0.94 \quad (5.II)$$

حيث:

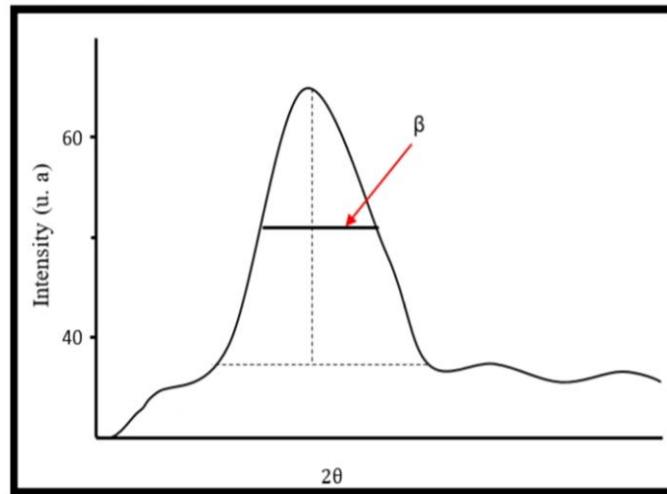
K : ثابت قيمته 0.9.

D : القد الحبيبي و وحدته (Å).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056 \text{ Å}$).

β : قيمة منتصف عرض أعلى القمة (قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية) و يحدد وفق الطريقة المحددة في الشكل (13.II).

θ : زاوية براغ.



الشكل (13.II): طريقة تحديد عرض منتصف أعلى القمة [22].

➤ كثافة العيوب (كثافة الانخلاعات) (δ):

الإنخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر. على خلاف العيوب النقطية كالشواغر و الذرات الخالية، فإن الإنخلاع ليس خلا في التوازن الترموديناميكي و عليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية التسبب في الإنخلاع [27]. تمثل كثافة الانخلاعات (δ) عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، و هي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاعات و مربع القد الحبيبي (D)، و يتم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام علاقة (williamson and smallmans) كالتالي [25]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6.II)$$

حيث:

δ : كثافة العيوب (Lines/nm²).

D : قد الحبيبة (nm).

➤ عدد البلورات (N_o):

يتم حساب عدد البلورات لوحدة المساحة وفق العلاقة التالية [5]:

$$N_o = \frac{d}{D^3} \quad (7.II)$$

إذ أن:

d : سمك الطبقة الرقيقة (Å).

➤ الإنفعال المتوسط (ε'):

يعبر الانفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة و الغشاء المرسب عليها. يتم تقديم قيم الانفعال المتوسط (ε') لأغشية أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية [28]:

$$\varepsilon' = \frac{a_p - a_{th}}{a_{th}} \quad (8.II)$$

حيث:

ε' : هو الانفعال المتوسط في الأغشية الرقيقة.

a_{th} : ثابت الشبكة النظري للأغشية الرقيقة (Å).

a_p : ثابت الشبكة التجريبي (Å).

➤ معامل النسيج (TC):

عادة ما تكون البلورات عبارة عن مجاميع بلورية قد تنحرف اتجاهاتها بشكل كبير عن العشوائية الكاملة، و التي يقال أنها تمتلك نسيجا أي انحرافا عن اتجاه النمو المفضل للبلور. يمكن تحديد معامل النسيج انطلاقا من مقارنة شدة الانعراج للتوجهات المختلفة مع مخطط الانعراج للمسحوق المرجعي [25]. إذ أن قيمته الأعلى من واحد أو أكثر تؤكد أن النمو البلوري للمستويات المفضلة (الأغلب) تكون ضمن هذا الاتجاه، أما الأقل من واحد فهي متعددة التبلور و لكن باتجاهات غير موحدة [29]. يمكن وصف التوجيه التفضيلي (TC) لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور من علاقة (Joseph and Manoj) باستخدام العلاقة التالية [25]:

$$TC(hkl) = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (9.II)$$

حيث:

$I_{(hkl)}$: الشدة المقاسة.

$I_{0(hkl)}$: الشدة المقاسة الموجودة في بطاقة (JCPDS).

N: عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

2.9.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

في عام 1800م اكتشف **William Herschel** الأشعة تحت الحمراء غير المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي [25]. طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي إلى إحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية و انتشاءات في الروابط داخل البلورات. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة و حدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [30]. يمكن تصنيف مجال الأشعة تحت الحمراء بحسب العدد الموجي (cm^{-1}) إلى ثلاث [20]:

✓ الأشعة تحت الحمراء القريبة: ($4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$) التي تدرس الاهتزازات التوافقية.

✓ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) تختص بالاهتزازات الأساسية و بنية دوران - اهتزاز للجزيئات الصغيرة.

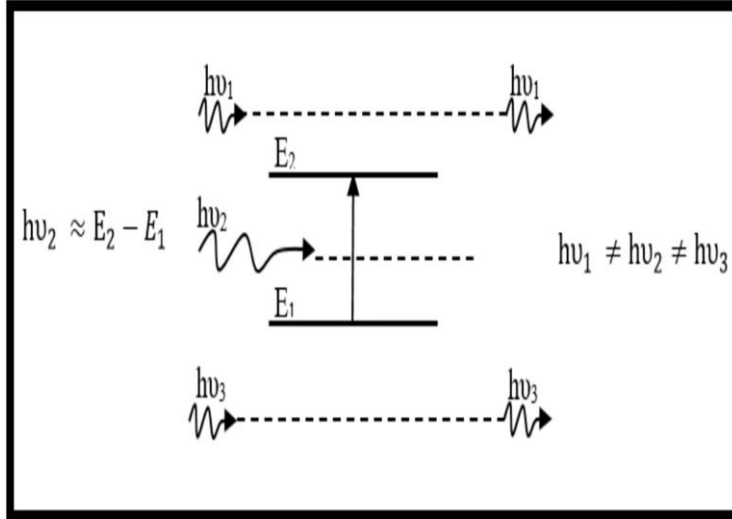
✓ الأشعة تحت الحمراء البعيدة: ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$) تكون لأجل اهتزاز الذرات الثقيلة.

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية و الباحث يجد كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [23].

1.2.9.II. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها و لكن بسعات ضعيفة جدا. إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى

الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز و الشكل (14.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [30].

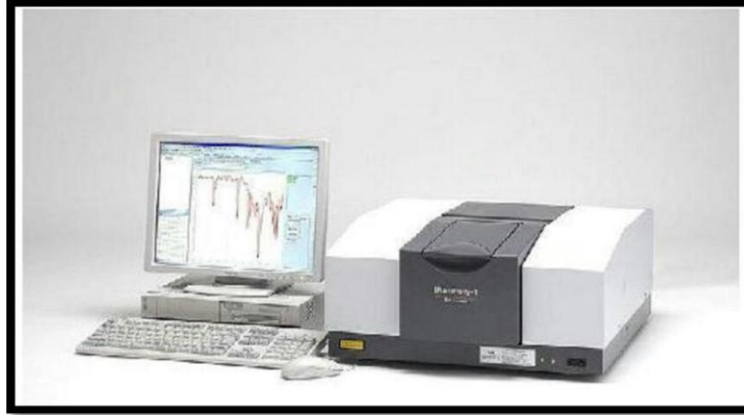


الشكل (14.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [22].

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، و بالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، و يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه و بين الإشعاع الممتص [1].

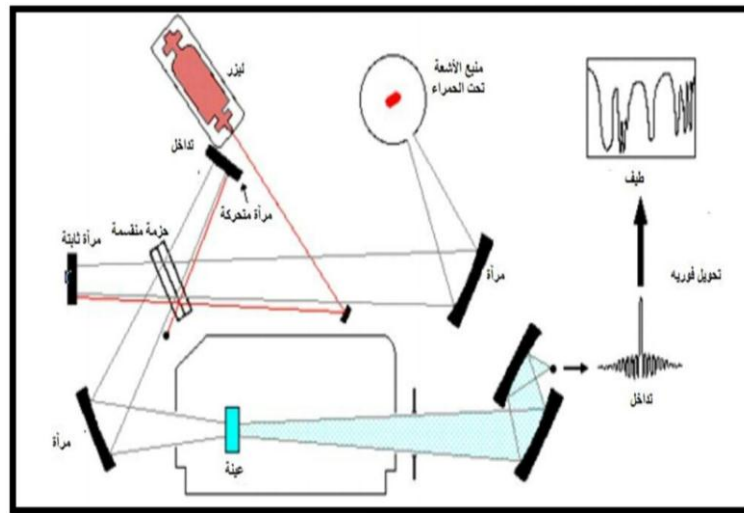
II.2.2.9. كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة [1]، بحيث يحتوي على مصدر للضوء متعدد الألوان (متعدد الأطوال الموجية)، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين و توجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [18]. الشكل (15.II) يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIMADZU Model Affinity1).



الشكل (II.15): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [30].

يوضح الشكل (II.16) مخططا لمطياف الأشعة تحت الحمراء و كيفية عمله [20].



الشكل (II.16): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [20].

II.3.9. الخصائص البصرية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، و تمتاز الطرق البصرية (الضوئية) على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها قياس النفاذية و الانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، و سمك الغشاء الرقيق و الفاصل الطاقى [1].

II.1.3.9. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

قصد تحقيق دراسة الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية و تقدير الفجوة الطاقية للأغشية الرقيقة يتم استخدام تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي [16].

II.2.3.9. مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

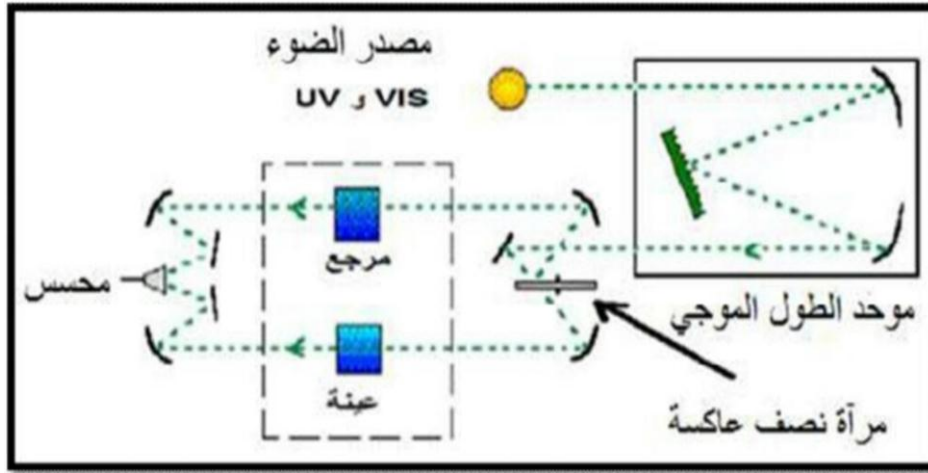
يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350 – 800 nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين (200 – 350 nm).

و لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer) يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن – الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (17.II) [17].



الشكل (17.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [22].

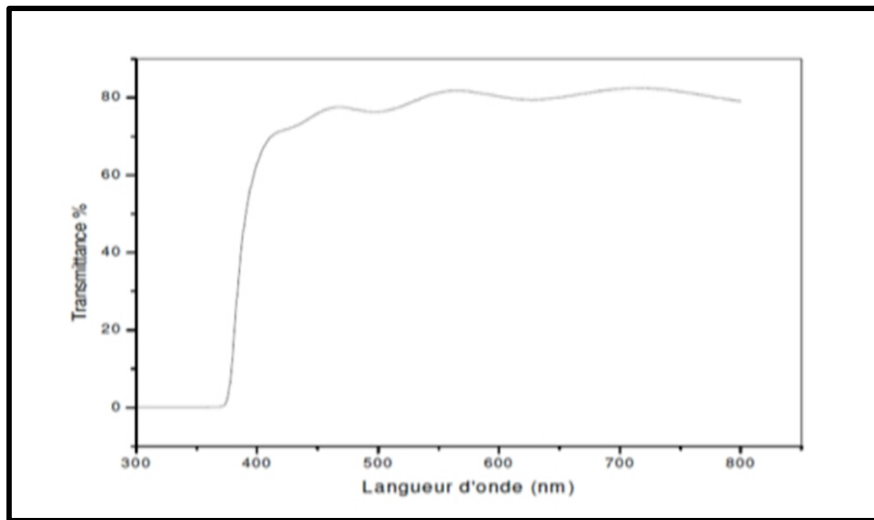
و الشكل (18.II) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي و هذا من أجل تحديد الطول الموجي. بعد عملية معاينة الموجة تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) و الأخرى تمر عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج و رسمها [15]. و من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للطبقة الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث يمكن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك طبقة رقيقة و كذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقي (Eg) و معامل الانكسار.... إلخ [1].



الشكل (18.II): تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي [15].

3.3.9.II. النفاذية:

لقد سبق و تطرقنا لتعريف النفاذية في الفصل الأول في العلاقة (7.I)، و غالبا ما يكون طيف النفاذية (%) بدلالة الطول الموجي (nm) كما هو موضح في الشكل (19.II) [5].



الشكل (19.II): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [5].

4.3.9.II. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α و كذلك معامل الخمود K للأغشية الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة (Bouguer- Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) [17]، و الذي يعطى بالمعادلة (10.II):

$$T = e^{-ad} \quad (10.II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص بـ (cm^{-1}).

d : سمك الغشاء الرقيق بـ (cm).

و يعطى معامل الخمود بالمعادلة (11.II) [17]:

$$K = \frac{a \cdot \lambda}{4\pi} \quad (11.II)$$

و بموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (10.II) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين [17]:

$$a = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (12.II)$$

$$a = 2.303 \frac{A}{d} \quad (13.II)$$

حيث:

A : الإمتصاصية.

5.3.9.II. تحديد الفاصل الطاقي:

تعد الفجوة الطاقية من الثوابت المهمة في الدراسة الضوئية لأنصاف النواقل، حيث انطلاقاً من قيمها يتم تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية كالخلايا الشمسية و الكواشف بأنواعها. و هي عبارة عن دالة لدرجة الحرارة، و تزداد قيمتها في بعض أنصاف النواقل، و تقل في البعض الآخر [8]، و يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، و قد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة و لا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية و إنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جداً في أشباه النواقل المطعمة، و المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كآتي [17]:

$$(ahv)^2 = B(hv - E_g) \quad (14.II)$$

حيث:

B : ثابت.

$h\nu$: طاقة الفوتون و وحدتها (eV).

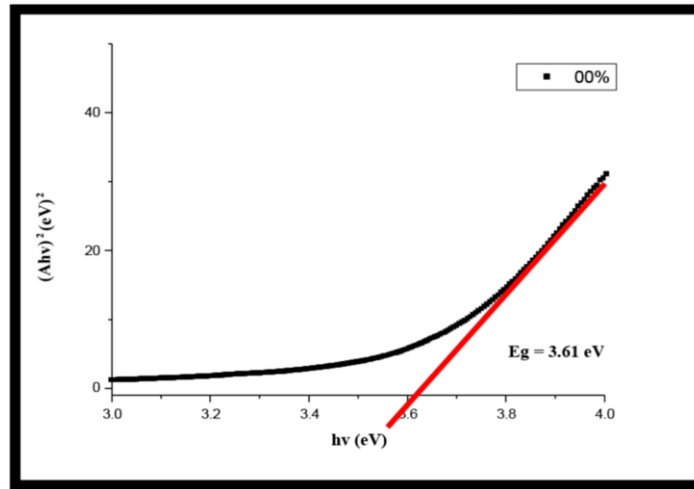
E_g : الفاصل الطاقي و وحدته (eV).

يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha hv)^2$ و طاقة الفوتون (hv) و بمد المستقيم المماسي للمنحنى الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون و ذلك عند النقطة: $(\alpha hv)^2 = 0$ و منه يمكن الحصول على قيمة فجوة الطاقة من نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل [8]، هذا يحقق المعادلة (15.II) [31]:

$$hv = E_g \quad (15.II)$$

هذه تمثل فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [31].

و الشكل (20.II) يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقوي لأوكسيد النيكل النقي [22].



الشكل (20.II): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأوكسيد النيكل النقي [22].

6.3.9.II. تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، و يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص بالعلاقة (16.II) [7]:

$$a = a_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (16.II)$$

و يمكن كتابتها بالعلاقة (17.II):

$$\ln a = \ln a_0 + \left(\frac{hv}{E_u} \right) \quad (17.II)$$

حيث:

α_0 : ثابت.

E_u : طاقة أورباخ (eV).

و يمكن حسابها و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى $(\frac{1}{E_u})$ الناتج .

7.3.9.II. المسامية:

تعرف المسامية على أنها فراغ داخل حجم الطبقة، فهي تتعلق بدرجة حرارة و مدة الترسيب بحيث تحسب من العلاقة (18.II) [20]:

$$P_{\%} = 100 \frac{T}{T_{max}} \quad (18.II)$$

حيث:

$P_{\%}$: المسامية.

T : النفاذية الضوئية عند طول موجي معين.

T_{max} : النفاذية الضوئية العظمى عند طول موجي معين.

8.3.9.II. قياس السمك و معامل الانكسار:

من أجل حساب سمك و معامل انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النيكل غير المطعم و المطعم، يمكن استخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك و معامل الانكسار للأغشية المحضرة و انطلاقاً من قيم النفاذية [1].

4.9.II. الخصائص الكهربائية:

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة و من بين هذه الثوابت المقاومة الكهربائية [1].

1.4.9.II. تقنية المسابر الأربعة:

تهدف تقنية المسابر الأربعة بمعرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة و من ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق و متباعدة بشكل مستقيم و بمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسابرين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، و من خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة (19.II) [22]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (19.II)$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق ($\Omega.cm$).

d : سمك الغشاء الرقيق (cm).

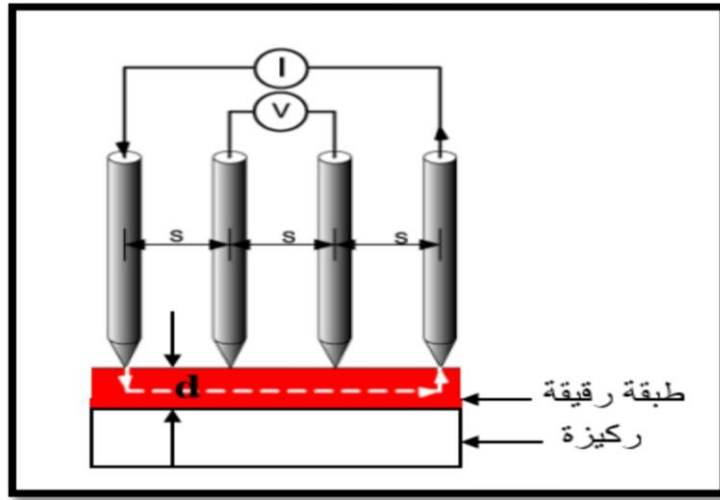
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق و تمثل المقاومة و تعطى وحدتها (Ω) .

K : تمثل معامل التناسب من الشكل $(\frac{\ln 2}{\pi})$.

و بتعويض قيمة K في العلاقة (19.II) نتحصل على العلاقة (20.II) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d \quad (20.II)$$

الشكل (21.II) يوضح تقنية المسابر الأربعة.



الشكل (21.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [22].

10.II. الخلاصة:

لقد اشتمل هذا الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و مبدأ ترسيبها و آليات نموها و تقنيات ترسيبها بنوعها الفيزيائية و الكيميائية، لقد تبين لنا من خلال هذا العمل أن طرائق التوضع عديدة و مختلفة، و تم تفصيل دراسة تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري فقط إذ هي موضوع بحثنا، و قد تم استخدام هذه الطريقة لسهولة استخدامها و لتوفر جميع أجهزتها في مختبرنا. إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة حيث ركزنا على مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-VIS) كما تمت الإشارة إلى طرق أخرى مثل (XRD)، (IR) و تقنية المسابر الأربعة، و التي تمكننا من معرفة الخواص البنوية و الخواص الضوئية و الخواص الكهربائية.

مراجع الفصل الثاني

مراجع باللغة العربية:

- [1] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [2] ع. جمعة حيدر، ن. بخيت حسن، ع. صلاح حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد. 22، العدد. 1، 2012.
- [3] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [4] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2016.
- [5] م. العقون، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.
- [7] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2014.
- [8] و. بن علي، ص. بوشول، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [10] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [13] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [15] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.
- [17] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [18] ك. محمد صلاح الدين، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha-Fe_2O_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [19] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2017.

- [20] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [22] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [23] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2012.
- [30] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، 2016.
- [31] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد. 30، العدد. 6، بغداد، 2012.

مراجع باللغة الأجنبية:

- [6] K. L. Chopra, Thin film phenomena, Mc Graw-Hill Book Co, New York, 1969.
- [9] N. Attaf, Etude énergétique d'une décharge luminescente utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si: H, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, 2003.
- [11] A. Djadel, l'effect de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider, Algérie, 2012.
- [12] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2006.
- [14] M. Ghougali, Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications, The diploma of doctorate, University of Mohamed Khider, Algeria, 2019.
- [16] B. Hakim, Etude de l'effect du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université de M'Hamed Bougara, Algérie, 2010.
- [21] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Mentouri de Constantine, Algérie, 2010.
- [24] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, 2009.
- [25] S. S. Chiad, A. A.Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 10, N°, 3, 2014, P. 17-26.
- [26] B. D. Cullity, Element of X-ray Diffraction, Second Edition, Addition wisely, London, 1978.
- [27] A. F. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management, Vol. 2, N°. 1, 2013, P. 16-21.

[28] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, J. Superlattices and Microstructures, Vol. 29, N°. 5, 2011, P. 510-518.

[29] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aide, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin solid films, N°. 518, 2009, P. 1259-1262.

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

III. الفصل الثالث: العمل التجريبي و تحليل النتائج و مناقشتها.

1.III. مقدمة:

يتضمن هذا الفصل وصفا موجزا لنظام الرش بالانحلال الحراري المستعمل في العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بنسبة 6 % من النحاس و الكوبالت معا و لكن بنسب متكاملة. اعتمادا على أن البنية المدروسة هي بنية أكسيد النيكل حيث يعتمد ذلك على دراسات سابقة لأنه لم يتسنى لنا عمل دراسة للخصائص البنيوية، حيث كان من المفروض اجراء دراسة للخصائص البنيوية و الكهربائية، لتبيين الخصائص البنيوية و تأكيد أن الأغشية المحضرة هي لأكسيد النيكل نانوي البنية، و بالفصل أيضا استعراض لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص الضوئية (النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ... إلخ) لهذه الأغشية باستعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis).

2.III. ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

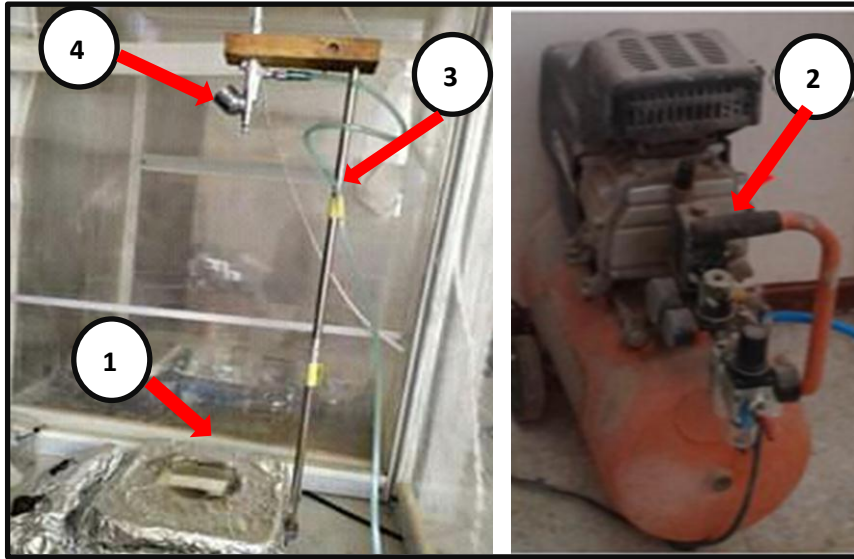
بهدف الدراسة البصرية يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) و المطعم بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) معا على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، حيث نستعمل نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للنيل، و مصدر النحاس هو كلوريد النحاس $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، و كلوريد الكوبالت $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للكوبالت، حيث تعتمد طريقة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي على عدة عوامل منها:

- نوع المواد الأولية.
- نوع الركيزة.
- معدل الترسيب (الضغط و التدفق).
- درجة حرارة الركيزة.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي تفاعل شوارد النيكل المتواجدة في المحلول مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد النيكل على سطح الركيزة الساخنة كفاية و هذا في الحالة النقية، أما في الحالة المطعمة فيتم أيضا ارتباط شوارد النحاس و كذلك شوارد الكوبالت مع شوارد الأوكسجين في الهواء معوضة بعض شوارد النيكل لتتكون طبقة رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالكوبالت و النحاس معا، إذ يعتمد الترسيب على سطح الركيزة الزجاجية على عدة عوامل أهمها درجة حرارة الركيزة الزجاجية و طبيعة مادة الركيزة و سطحها.

1.2.III. التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis):

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) معا تم إنجازاه على مستوى مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، و الشكل (1.III) يوضح التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم وسائل و أدوات بسيطة و غير مكلفة و بعضها مصنوع محليا.



الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

حيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

1. **السخان الكهربائي:** يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارة معينة، به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي. و من الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ أن وضع الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي و هو ساخن يؤدي إلى تكسرها، و يعود السبب في ذلك إلى الصدم الحراري إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي و القاعدة الزجاجية كبير.
2. **ضاغط الهواء:** يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على صمام مزود بمقياس ضغط الهواء يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه باتجاه جهاز الرش و ذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.
3. **حامل جهاز الرش:** هو عبارة عن أنبوب معدني و ماسكة خشبية يثبت عليها جهاز الرش، مما يسمح بالتحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته، و التحكم في وضعية جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها رذاذ المحلول بوضع عمودي على الركيزة المراد الترسيب عليها الموضوعة على السخان الكهربائي.
4. **جهاز الرش:** هو جهاز به فتحتين و خزان المحلول، حيث الفتحة الأولى هي فتحة للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية و هي الفتحة الثانية، و خزان المحلول مفتوح من أعلى توضع فيه المواد المراد رشها موصول مباشرة بجهاز الرش و به فتحة لخروج المحلول داخل الجهاز. يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام موجود في الفتحة الرئيسية. يوضح الشكل (2.III) صورة لجهاز الرش.



الشكل (2.III): صورة لجهاز الرش المستعمل.

2.2.III. تحضير الأغشية الرقيقة:

1.2.2.III. الشروط التجريبية لتحضير أغشية ذات نوعية جيدة:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر (Ni)، و مصدر (Cu) هو كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، و كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر (Co)، و حتى يتم الحصول على نوعية جيدة من الطبقات الرقيقة توجد مجموعة من الشروط التطبيقية التي يجب ضبطها أهمها:

- ضبط درجة حرارة الركيزة في حدود 500°C .
- معدل رش المحلول (1.5 mL/min)، حيث يؤثر هذا الأخير في تجانس الغشاء.
- ضغط الهواء (1 bar).
- الرش لمدة (10 s) و تليها فترة توقف لمدة (3 min)، حيث لا يمكن الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها.
- المسافة العمودية بين القاعدة الزجاجية و نهاية جهاز الرش (45 cm) تقريباً.

2.2.2.III. تهيئة القواعد الزجاجية:

تم استخدام قواعد زجاجية عبارة على شرائح ميكروسكوبية (GROUND EDGES) ذات السمك ($1 - 1.2\text{ mm}$) و المساحة ($25.4 \times 76.2\text{ mm}$) تمر عملية تنظيف الركائز بمراحل عدة لضمان جودة التنظيف و ذلك لما لها من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الملوثات على سطح القاعدة الزجاجية يؤثر سلباً على جودة الأفلام المحضرة، حيث تغمر القواعد الزجاجية في وعاء يحتوي على حمض HCl و باستعمال ملقط خاص توضع في وعاء آخر يحوي على الأستون أو الميثانول، ثم تغسل جيداً بالماء المقطر و تجفف باستعمال المناديل الورقية و المجفف الهوائي، الشكل (3.III) يوضح الركائز الزجاجية المستعملة.



الشكل (3.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

3.2.2.III. تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية NiO:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) و ذلك انطلاقا من محلول $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كتلته المولية ($M=290.8 \text{ g/mol}$) و كثافة ($d=2.05$)، فبغرض تحضير محلول ذو حجم ($V=20 \text{ mL}$) بتركيز مولي ($C=0.1 \text{ mol/L}$)، و للحصول على الكتلة m نستعمل العلاقة (1.III):

$$m = C.V.M \quad (1.III)$$

حيث:

C: التركيز المولي (mol/L).

M: الكتلة المولية (g/mol).

V: حجم المحلول (L).



الشكل (4.III): مادة نترات النيكل.

4.2.2.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

للقيام بإعداد محلول أكسيد النيكل ثنائي التطعيم نقوم بتحضير حوالة و نضع فيها محلول أكسيد النيكل المحضر سابقا، و بما أننا نريد تطعيمه تطعيما مزدوجا من مادتي النحاس و الكوبالت بنسبة 6 % (نسبا متكاملة)، فقد تم تهيأت محلول التطعيم انطلاقا من مسحوق كلوريد النحاس كمصدر لـ (Cu) ذو الصيغة $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و كتلة مولية $(M=170.48 \text{ g/mol})$ و لتحضير المحلول تم أخذ كتلة قدرها (0.17 g) باستعمال العلاقة (1.III) و ذلك بغرض الحصول على محلول تركيزه $(C=0.1 \text{ mol/L})$ ، و أيضا من مسحوق كلوريد الكوبالت كمصدر لـ (Co) ذو الصيغة $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و كتلة مولية $(M=237.93 \text{ g/mol})$ و لتحضير المحلول تم أخذ كتلة قدرها (0.4758 g) باستخدام العلاقة (1.III) و ذلك بغرض الحصول على محلول تركيزه $(C=0.1 \text{ mol/L})$. و الشكل (5.III) يوضح مادتي كلوريد النحاس و كلوريد الكوبالت.



الشكل (5.III): مادتي كلوريد النحاس [أ] و كلوريد الكوبالت [ب].

و لضمان الذوبان التام لكل المحاليل، يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة نصف ساعة و ذلك للتأكد من عدم وجود رواسب، و الشكل (6.III) يمثل تحضير محلول أكسيد النيكل النقي، و بنفس الطريقة يتم تحضير المحلولين الآخرين.



مرحلة الخلط

مرحلة الوزن

الشكل (6.III): خطوات تحضير محلول النيكل النقي.

و لتطعيم أكسيد النيكل بالنحاس و الكوبالت معا بنسبة 6 % استعملت نسب حجمية متتامة بين محلولي التطعيم ذوي التركيزين (C=0.1 mol/L) و المحلول الأساسي ذو الحجم (V=20 mL) و التركيز (C=0.1 mol/L) كما تبينه التجارب التالية:

✓ التجربة الأولى:

و هي بدون تطعيم و تشمل محلول النيكل المحضر مسبقا فقط.

✓ التجربة الثانية:

نريد في هذه التجربة تطعيما بنسبة 6 % من الكوبالت فقط (أي نسبة Cu 0 % و Co 100 %)، حيث تمت هذه العملية عن طريق الإنقاص من محلول النيكل نفس قيمة الحجم المراد إضافته من المحلول المطعم بالكوبالت المجهز سابقا و استبداله به، و لتطعيم النيكل بالكوبالت نستعمل النسب الحجمية بين محلول التطعيم ذو التركيز (C=0.1 mol/L) و المحلول الأساسي ذو الحجم (V=20 mL) كما توضحه المعادلة (2.III):

$$\frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100 = P(at.%) \quad (2.III)$$

حيث:

V_1 : حجم المحلول الأساسي (محلول النيكل).

V_2 : حجم محلول التطعيم لنسبة 6 %.

$P(at.%)$: النسبة المئوية الذرية للتطعيم.

✓ التجربة الثالثة:

سنقوم في هذه التجربة تطعيما بنسبة Cu 25 % و Co 75 % من أصل V_2 (حجم محلول التطعيم لنسبة 6 %)، و نستعمل طريقة الرابع المتناسب لمعرفة كمية الحجم المراد إنقاصها و استبدالها لمحلول النيكل كما يلي:

$$V_2 = V_3 + V_4 \rightarrow 100\%$$

$$V_3 \rightarrow 75\%$$

$$V_4 \rightarrow 25\%$$

ومنه:

$$V_3 = \frac{V_2 \times 75\%}{100\%}$$

$$V_4 = \frac{V_2 \times 25\%}{100\%}$$

✓ التجربة الرابعة:

في هذه التجربة سنطعم بنسبة Cu 50 % و Co 50 % من أصل V_2 (حجم محلول التطعيم لنسبة 6 %)، و نستخدم طريقة الرابع المتناسب لتحديد الحجم V_5 المرغوب فيه كما يلي:

$$V_2 = 2V_5 \rightarrow 100\%$$

$$V_5 \rightarrow 50\%$$

و منه:

$$V_5 = \frac{V_2 \times 50\%}{100\%}$$

من محلول النيكل ننقص حجم $2V_5$ و نستبدله بـ V_5 من محلول الكوبالت و V_5 من محلول النحاس، و من خلال ذلك نتحصل على محلول النيكل مزدوج التطعيم.

✓ التجربة الخامسة:

سنجري في هذه التجربة تطعيما بنسبة Cu 75 % و Co 25 % من أصل V_2 (حجم محلول التطعيم لنسبة 6 %)، و لتطعيم محلول النيكل تطعيما مزدوجا ننقص حجم V_3 و V_4 منه، و نضيف حجم V_3 من محلول Cu و V_4 من محلول Co لمحلول النيكل و بذلك نكون قد تحصلنا على محلول النيكل ثنائي التطعيم.

✓ التجربة السادسة:

نريد في هذه التجربة تطعيما بنسبة 6 % من النحاس فقط (أي نسبة Cu 100 % و Co 0 %)، حيث تمت هذه العملية عن طريق الإنقاص من محلول النيكل نفس قيمة الحجم المراد إضافته من المحلول المطعم بالنحاس المجهز سابقا و استبداله به، و لتطعيم النيكل بالنحاس نستعمل المعادلة (2.III).

يوضح الجدول (1.III) أحجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.

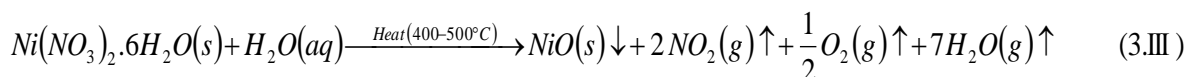
الجدول (1.III): أحجام المحاليل المطعمة اللازمة للحصول على النسب المئوية الذرية المبتغاة.

تسمية العينة	(Cu:NiO) at. %	(Co:NiO) at. %	حجم المحلول المطعم بـ Cu (mL)	حجم المحلول المطعم بـ Co (mL)
S ₁	0	0	0	0
S ₂	0	100	0	1.2
S ₃	25	75	0.3	0.9
S ₄	50	50	0.6	0.6
S ₅	75	25	0.9	0.3
S ₆	100	0	1.2	0

5.2.2.III. ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه و تنظيف الركائز الزجاجية و تجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات و هي:

- توضع الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي و يفتح السخان حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة ($500^{\circ}C$)، و هذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- بعد تسخين الركيزة يرش المحلول لمدة (10 s) فقط تجنباً للتبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية و يعقبها فترة توقف لمدة (3 min) لتعود درجة حرارة القاعدة إلى القيمة الأصلية، و هكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب. يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية [1]:



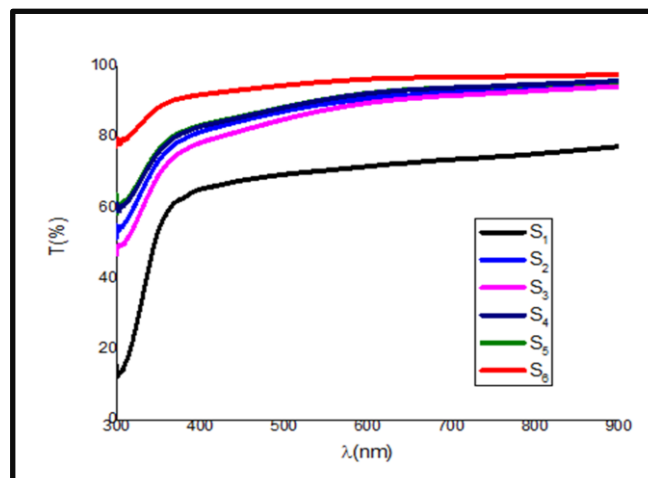
- بعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي و تترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النماء البلوري للحصول على غشاء أقل عيوباً بلورية و كذلك تجنب كسرها بسبب الفروق في درجة الحرارة.

3.III. الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة:

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، فتسمح هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية. و من أهم هذه الخصائص النفاذية و الفاصل الطاقى و طاقة أوريباخ و كذلك سمك الغشاء...إلخ.

1.3.III. النفاذية:

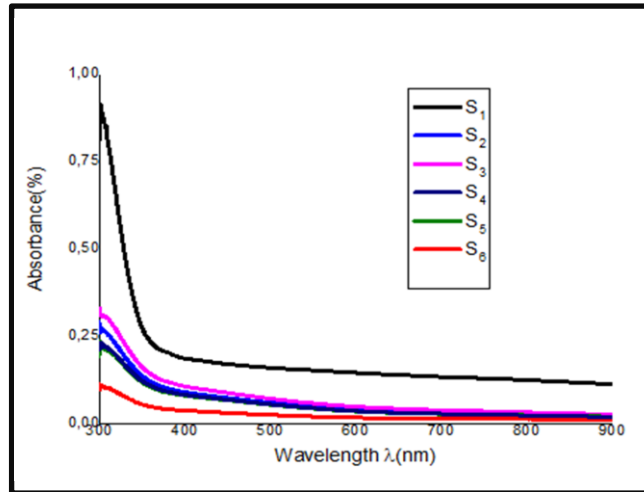
تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300 - 900 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة و المطعمة بنسبة 6% من النحاس و الكوبالت معا بخمس نسب متكاملة، و رسمت العلاقة البيانية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (7.III)، و قد أوضحت النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. توضح النتائج أن قيم النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300 - 350 nm)، و من ثم تبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجياً تبعاً لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400 - 700 nm)، تظهر النتائج أن أكسيد النيكل النقي (S_1) له نفاذية تقارب (77%)، و بوجود التطعيم تزداد النفاذية و يعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية أي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين عصاباتي النقل و التكافؤ إذ أن الطاقة الضوئية أقل بكثير من حافة الإمتصاص. و نلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريباً في المجال (700 - 900 nm) من (77%) إلى غاية (98%)، و أعلى قيمة للنفاذية هي S_6 حيث تبلغ نسبة ما يقارب (98%). يرجع النقصان في النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة إلى أن الامتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال، ذلك أن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص الأساسي (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية، و على العكس عند الأطوال الموجية الطويلة تكون هذه الأخيرة شفافة، حيث أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص مما يؤدي إلى زيادة النفاذية [2]. و أيضاً لاحظنا تأثيراً مزدوجاً عندما قمنا بتطعيم ثنائي فكلما زادت نسبة التشويب بالنحاس و نقصت نسبة التشويب بالكوبالت زادت نسبة النفاذية و العكس صحيح.



الشكل (7.III): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس و الكوبالت معا.

2.3.III. الإمتصاصية:

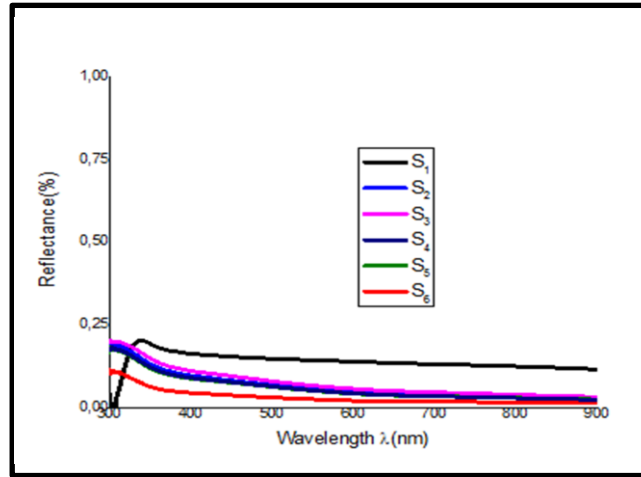
تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية، و يوضح الشكل (8.III) منحى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس و الكوبالت معا بنسب متكاملة لـ 6 %، تبين النتائج أن الامتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي لكافة العينات المحضرة، حيث تعطي الأطوال الموجية القصيرة طاقة عالية تسمح بنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل فينتج عن ذلك امتصاصية عالية، و تؤدي زيادة الطول الموجي إلى انقاص قيمة الامتصاصية و ذلك لقلّة طاقة الفوتونات الساقطة و عدم قدرتها على تهيج الإلكترونات و نقلها من BV إلى BC لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل، إذ أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي و طاقة الفوتون [3]. و تظهر النتائج أيضا أن الامتصاصية تتناقص كذلك بصورة تدريجية بوجود التطعيم لجميع الأغشية المحضرة، حيث نلاحظ أن التطعيم أدى إلى نقصان الامتصاصية بشكل عام و العينة S_1 لها امتصاصية أكثر من العينات الأخرى، و يعود ذلك لزيادة عدد حاملات الشحنة بوجود التطعيم. و بما أننا قمنا بتطعيم ثنائي شاهدنا أنه بزيادة نسبة النحاس و نقصان نسبة الكوبالت فإن الامتصاصية تنقص و هذا يتوافق مع البحوث السابقة [4, 5].



الشكل (8.III): أطيف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم.

3.3.III. الإنعكاسية:

تم حساب قيم الانعكاسية لجميع أغشية أكسيد النيكل النقية و المطعم باستخدام العلاقة (12.I) و رسمت علاقة بيانية للانعكاسية كدالة للطول الموجي كما في الشكل (9.III)، و قد بينت النتائج أنه بالنسبة للعينة S_1 فإنها عند الطول الموجي (300 nm) تكون الانعكاسية معدومة ثم تتزايد تدريجيا على المجال (300 - 338 nm)، يليها تناقص تدريجي على المجال (338 - 700 nm) على الرغم من زيادة الطول الموجي، أما العينات المطعمّة تتناقص تدريجيا على معظم المجال (300 - 700 nm)، لوحظ أن قيم الإنعكاسية تكون أعظم ما يمكن عند قيم الأطوال الموجية المقابلة لحافة الإمتصاص الأساسية و التي تمثل فجوة الطاقة البصرية لكافة العينات، و ثبتت كافة العينات في المجال (700 - 900 nm) و شوهد عند التطعيم الثنائي تأثيرا مزدوجا حيث كلما زاد التطعيم بـ (Cu) و قل التطعيم بـ (Co) تتناقص الإنعكاسية.



الشكل (9.III): تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأغشية المحضرة.

4.3.III. تحديد سمك الأغشية:

يوضح الجدول (2.III) قيم سمك الأغشية المحضرة لمختلف العينات، و لتحديد سمك الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس و الكوبالت معا تم استخدام برنامج محاكي (Hebal Optic) يسمح لنا بحساب سمك الأغشية انطلاقا من قيم النفاذية.

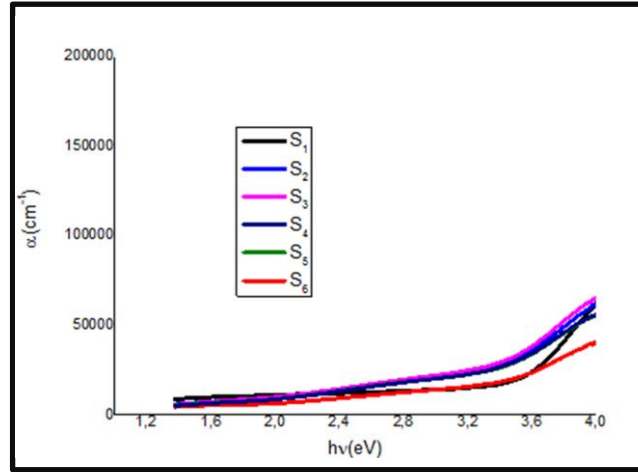
الجدول (2.III): قيم سمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

تسمية العينة	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
السمك (nm)	299	95	106	89	87	58

حيث مجموع نسب التطعيم لكل من النحاس و الكوبالت يكون بنسبة % 6 من التطعيم الكلي.

5.3.III. معامل الإمتصاصية:

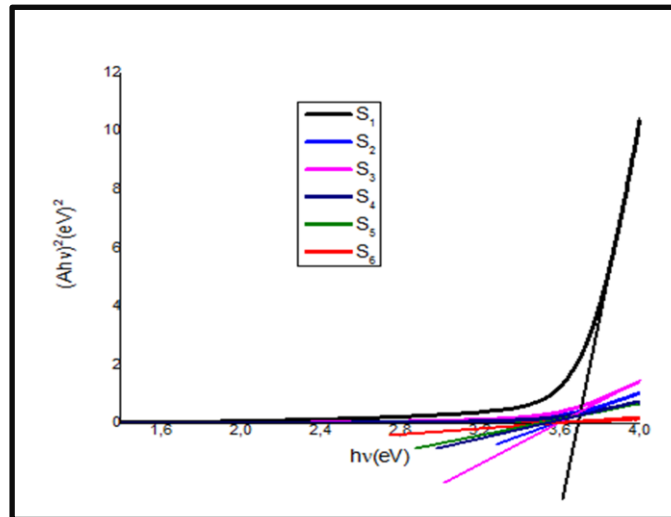
تم حساب قيم معامل الإمتصاص لجميع الأغشية باستخدام العلاقة (13.II) انطلاقا من أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس (Cu:NiO) و كذلك بالكوبالت (Co:NiO) معا، و رسمت علاقة بيانية لمعامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوبة بالنحاس و الكوبالت معا كما يوضحه الشكل (10.III)، فمن خلال الشكل نلاحظ أن معامل الإمتصاص يزداد تدريجيا لكل نسب التطعيم لجميع الأغشية المحضرة لتكون مستويات للشوائب المضافة داخل فجوة الطاقة، و يفسر هذا التزايد في قيم معامل الإمتصاص إلى أن التطعيم أدى إلى إنقاص قيمة فجوة الطاقة البصرية و بالتالي زيادة حاملات الشحنة و حصول انتقالات مباشرة [6]، و نلاحظ أيضا أن معامل الإمتصاص لكافة الأغشية يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة و فيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة و تزداد قيم معامل الإمتصاص عند حافة الإمتصاص بإتجاه الطاقات الفوتونية العالية مما يرجح حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة [7]. و كذلك لاحظنا تأثيرا مزدوجا عندما قمنا بتطعيم ثنائي فكلما زادت نسبة التشويب بالنحاس و نقصت نسبة التشويب بالكوبالت نقصت قيمة معامل الإمتصاص و العكس صحيح.



الشكل (10.III): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقية و المشوبة بالنحاس و الكوبالت معا.

6.3.III. الفاصل الطاقي:

تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(A h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) كما يوضحه الشكل (11.III) الذي يمثل تغيرات $(A h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معا، حيث أن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($h\nu < E_g$) و ماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($h\nu > E_g$).



الشكل (11.III): منحنى تغيرات $(A h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معا.

يظهر الجدول (3.III) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بنسبة 6 % من النحاس و الكوبالت معا بنسب متكاملة، و نلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها عند التطعيم بنسبة 6 % تتناقص تدريجيا من (3.69 eV) إلى غاية (3.42 eV). يفسر هذا بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات المنخفضة و هذا راجع إلى زيادة توليد مستويات موضعية أعلى حزمة التكافؤ أدت إلى توسيع ذبول حزمة الطاقة. مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة و بالتالي زيادة في الانتقالات الإلكترونية و من ثم نقصانا في قيم فجوة الطاقة البصرية [8].

الجدول (3.III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معا.

تسمية العينة	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
E _g (eV)	3.69	3.57	3.61	3.53	3.49	3.42

نلاحظ أن أقل قيمة للفاصل الطاقي تكون لغشاء العينة S₆ و أعلى قيمة له لغشاء العينة S₁ و الفاصل الطاقي للعينة S₃ هي الأكبر بالنسبة للأغشية المطعمة.

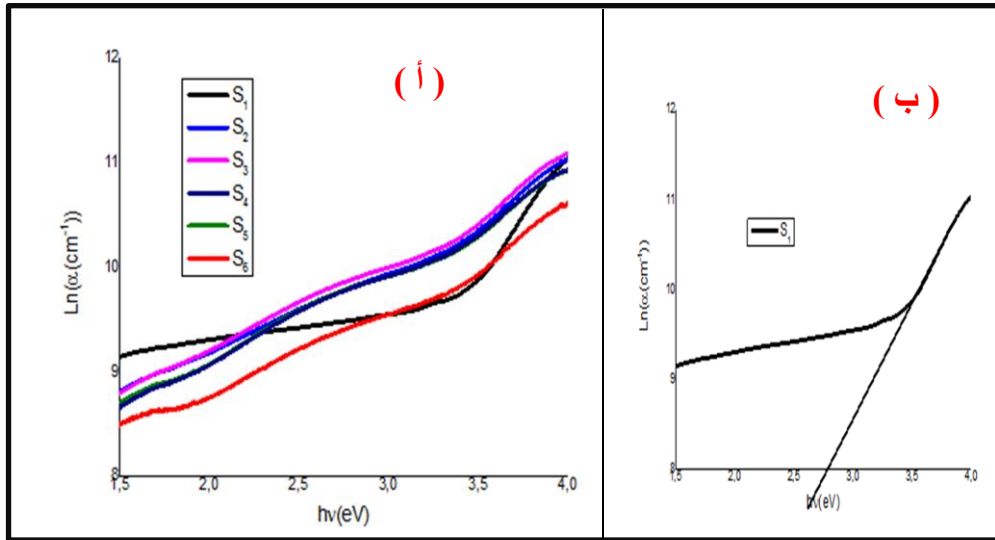
من الدراسات السابقة تبين أن التطعيم بالنحاس ينقص من قيمة الفاصل الطاقي [4]، و كذلك التطعيم بالكوبالت ينقص منها أيضا [5]، بينما في بحثنا هذا وجدنا أنه التطعيم الثنائي بالنحاس و الكوبالت يؤثر تأثيرا مزدوجا حيث ظهر لنا أن زيادة نسبة التطعيم بالنحاس ينقص فعلا من طاقة E_g و هو ما تؤيده البحوث التالية [4]، لكن زيادة نسبة التطعيم بالكوبالت يزيد منها و هذا يختلف مع الدراسات السابقة [5].

7.3.III. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ (E_u) هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (4.III):

$$a = a_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (4.III)$$

حيث α_0 ثابت، يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من خلال رسم الشكل (أ) الذي يمثل منحنى تغيرات (ln(α)) بدلالة طاقة الفوتون (hv) للأغشية المحضرة كما موضح في الشكل (12.III)، حيث طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص الذي يتم رسمه كما في الشكل (ب) حيث يوضح منحنى تغيرات (ln(α)) بدلالة طاقة الفوتون (hv) للعينة S₁ و بنفس الطريقة يتم تحديد طاقة أورباخ لكافة العينات المطعمة.



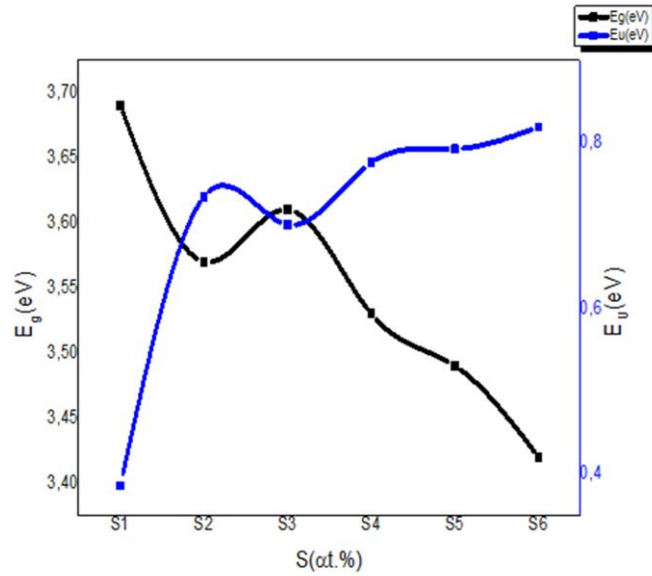
الشكل (12.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) للأغشية المحضرة.

و الجدول (4.III) يظهر قيم طاقة أورباخ (E_u) للعينات المهيأة، من الجدول نلاحظ أن غشاء العينة S_1 يكون له أقل قيمة لطاقة أورباخ و عندما شوبنا بنسبة 6 % زادت طاقة E_u ، و يفسر هذا التزايد بزيادة عرض حزمة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم و الذي أدى إلى النقصان في قيمة الفاصل الطاقى. و هذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يتغير عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى، و ذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة و زيادة الامتصاص و هو ما يتوافق مع البحوث التالية [3]، و أيضا نلاحظ بالنسبة للعينات المطعمة أنه عند العينة S_6 بلغت طاقة E_u إلى أقصى قيمة لها بينما أقل قيمة لها عند العينة S_3 . من الدراسات السابقة تبين أن التطعيم بالنحاس يزيد من طاقة أورباخ [4]، و كذلك التطعيم بالكوبالت يزيد منها أيضا [5]، بينما في بحثنا هذا وجدنا أنه التطعيم المزدوج بالنحاس و الكوبالت يؤثر تأثيرا ثنائيا حيث ظهر لنا أن زيادة التطعيم بالنحاس يزيد فعلا من طاقة E_u على عكس زيادة التطعيم بالكوبالت ينقص منها و هذا يختلف مع الدراسات الأخرى [5].

الجدول (4.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس و الكوبالت معا.

تسمية العينة	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
E_u (eV)	0.3860	0.7348	0.7011	0.7757	0.7925	0.8190

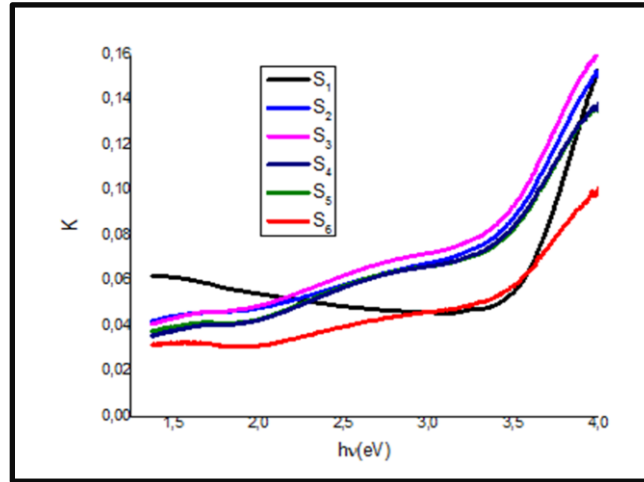
يوضح الشكل (13.III) منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (13.III): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.

8.3.III. معامل الخمود:

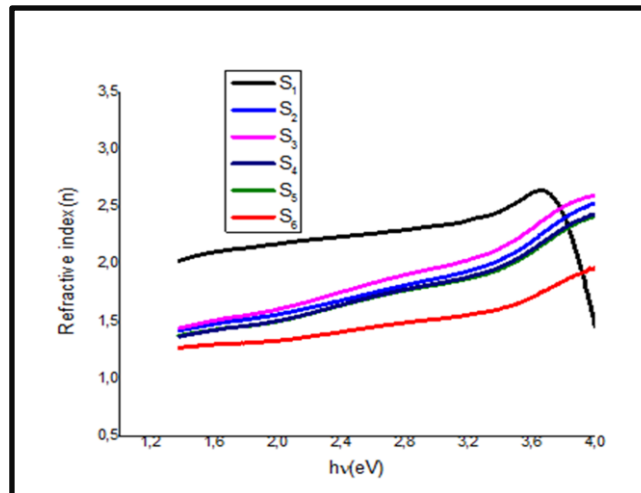
تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النيكل النقي و المشوب بالنحاس و الكوبالت معاً وفق العلاقة (11.II)، و يعبر معامل الخمود على مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء و يعرف على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية [2]. و الشكل (14.III) يبين تغير معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس و الكوبالت معاً. نلاحظ من خلال المنحنى أنه عند الطاقات الفوتونية الضعيفة معامل الخمود للأغشية النقية أي العينة S₁ أكبر من كافة العينات المطعمة ثم يتناقص بشكل سريع و مفاجئ عند الطاقات الفوتونية العالية، و كذلك لاحظنا زيادة لكافة العينات المطعمة مع زيادة طاقة الفوتون و يكون أعظم ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية، و هذه الزيادة ناتجة عن التزايد السريع لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات و التي تدل على حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة، أما بالنسبة للعينات المطعمة تمت ملاحظة تأثيراً مزدوجاً حيث كلما زاد التطعيم بالنحاس قل معامل الخمود و هو يختلف مع البحوث السابقة [4]، بينما كلما زاد التطعيم بالكوبالت زاد معامل الخمود و هذا ما تؤيده البحوث التالية [5].



الشكل (14.III): تغيرات معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس و الكوبالت معا.

9.3.III. معامل الانكسار:

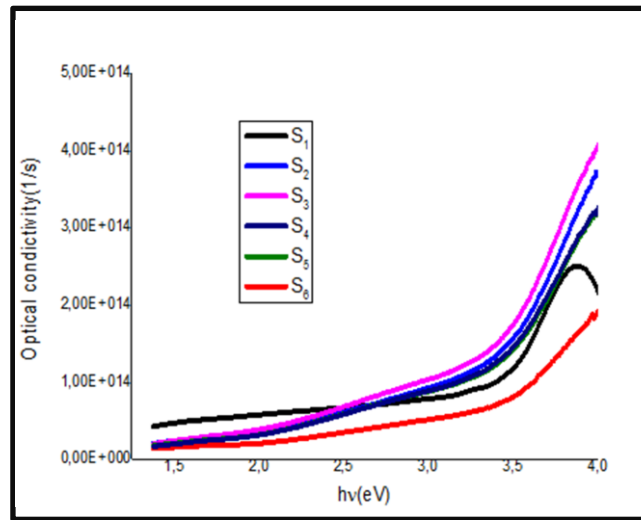
تم حساب معامل الانكسار من خلال العلاقة (16.I)، إن الشكل (15.III) يوضح تغير معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية و المطعمة بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) معا، نلاحظ أن سلوك منحنى معامل الانكسار لمختلف العينات يكون متزايد مع زيادة طاقة الفوتون، لنفس التفسير لزيادة (K)، بينت التجارب أن العينة S_1 في المجال (1.38 - 3.65 eV) لها أكبر معامل انكسار من كافة العينات الأخرى حيث يتراوح بين (2 - 2.65)، و من 3.65 eV فما فوق أي في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية نلاحظ تناقص سريع لغشاء العينة S_1 و هذا الانخفاض يعود إلى زيادة الانتقالات الإلكترونية المباشرة عند تلك الطاقات [9]، و أيضا شاهدنا تأثيرا مزدوجا عندما طعمنا تطعيما ثانيا حيث كلما زادت نسبة التطعيم بالنحاس و قلت نسبة التطعيم بالكوبالت انخفض معامل الانكسار.



الشكل (15.III): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بـ (Cu) و (Co) معا.

10.3.III. التوصيلية البصرية:

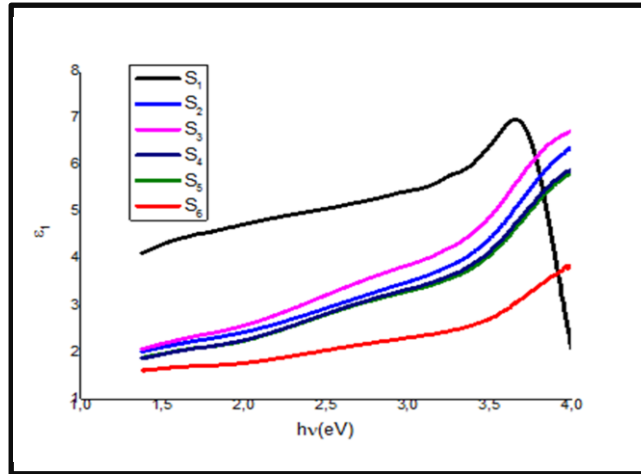
تم حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة (30.I)، يبين الشكل (16.III) تغير التوصيلية البصرية بدلالة طاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ التوصيلية للأغشية النقية و المطعمة تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، و نلاحظ أنه في المجال (1.38 - 2.45 eV) تكون معظم العينات أقل من العينة S_1 ، و على باقي المجال تصبح كافة العينات أكبر منها باستثناء العينة S_6 ، و شوهد تزايد سريع لكافة العينات بجوار حافة الامتصاص بسبب التزايد السريع لمعامل الامتصاص، و تمكنا من ملاحظة وجود تأثيرا ثنائيا عند ازدواجية التطعيم حيث عند زيادة نسبة التطعيم بالنحاس تتناقص التوصيلية البصرية على العكس عند زيادة نسبة التطعيم بالكوبالت تتزايد هذه الأخيرة.



الشكل (16.III): التوصيلية البصرية بدلالة طاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة.

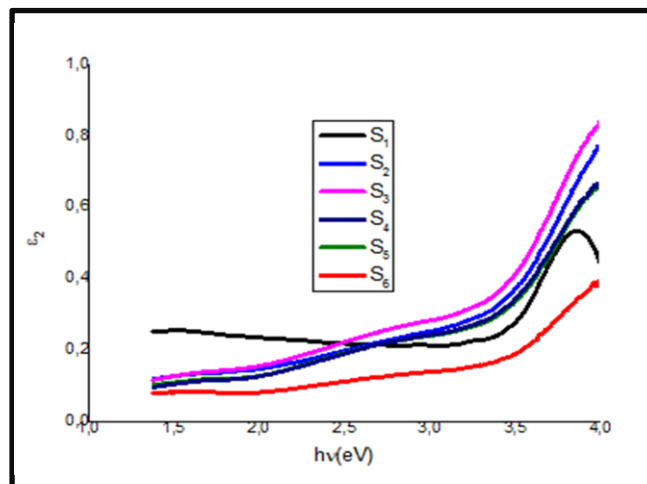
11.3.III. ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_1 و الخيالي ϵ_2 :

تم حساب قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي باستخدام العلاقة (28.I)، و يظهر الشكل (17.III) منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لكافة الأغشية المحضرة بدلالة طاقة الفوتون الساقط، و يلاحظ أن سلوك المنحني يشبه إلى حد ما سلوك منحني معامل الانكسار، و قد أظهرت النتائج أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لكافة العينات تزداد بزيادة طاقة الفوتون ما عدا العينة S_1 تتزايد في المجال (1.38 - 3.65 eV) ثم تتناقص بشكل حاد على باقي المجال في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية، و عند إضافة الشائبة نلاحظ أن قيم (ϵ_1) تقل، كما نشاهد تأثيرا مزدوجا عندما طعمنا تطعيما ثنائيا حيث كلما زادت نسبة التشويب بالنحاس و قلت نسبة التشويب بالكوبالت قلت قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي.



الشكل (17.III): منحنى تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لكافة الأغشية المحضرة بدلالة طاقة الفوتون الساقط.

تم رسم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون من خلال العلاقة (29.I)، و الشكل (18.III) يظهر تغيرات العزل الكهربائي الخيالي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة. إذ نلاحظ أن ثابت العزل الكهربائي الخيالي للأغشية المشوبة و غير المشوبة يزداد مع زيادة طاقة الفوتون، و أن طبيعة المنحنى مشابه إلى سلوك منحنى معامل الخمود و هنا يكون تأثير معامل الإنكسار قليلا جدا فيهمل، و نلاحظ أنه في المجال (1.38 - 2.45 eV) تكون معظم العينات أقل من العينة S_1 ، و على باقي المجال تصبح كافة العينات أكبر منها باستثناء العينة S_6 ، و كذلك نلاحظ تزايد سريع في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية، تمكنا من ملاحظة وجود تأثيرا ثنائيا عند التطعيم المزدوج حيث عند زيادة التشويب نسبة بالنحاس يتناقص ثابت العزل الكهربائي الخيالي على العكس عند زيادة نسبة التشويب بالكوبالت يتزايد هذا الأخير.



الشكل (18.III): تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.

4.III. الخاتمة:

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم و الشروط المناسبة لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) و المطعمة بنسبة 6 % بالكوبالت (Co) و النحاس (Cu) نسبا متكاملة بطريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري، حيث تبين أن التطعيم بالنحاس و الكوبالت معا يبدي تأثيرا على الخصائص البصرية. وجد أن للتطعيم الثنائي تأثيرا مزدوجا حيث أن قيم النفاذية الضوئية تتزايد بزيادة نسبة تشويب النحاس (Cu) و نقصان نسبة تشويب الكوبالت (Co) في منطقة الطيف المرئي و أيضا تزايد في طاقة أوريباخ، كما شهد تناقص للفواصل الطاقية (E_g) تبعا لنسب التشويب المذكورة سابقا، و تتناقص كل من الامتصاصية و الانعكاسية بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي و زيادة التطعيم بـ (Cu) و نقصان التطعيم بـ (Co)، و كذلك تناقص في قيم كل من معامل الامتصاص و معامل الانكسار و التوصيلية البصرية و معامل الخمود و ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي و الخيالي، أوضحت العينة S_3 تصرفا شادا بالنسبة لجميع المقادير الفيزيائية المدروسة، و تبين من كافة الحالات المدروسة تطابق للعينتين S_4 و S_5 .

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة العربية:

- [2] م. عيسى منصور، دراسة الخاص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد. 5، العدد. 2، 2012، ص. 89-103.
- [4] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [5] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2019.
- [6] ع. نجم صالح، أ. ابراهيم حسن، دراسة تأثير نوع و طبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم. 1، 2015، ص. 126-131.
- [7] ك. ياسين قادر، ه. سعد رشيد، ل. غالب صبحي، ن. فاضل حبوبي، خ. عباس مشجل، تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية (SnO₂:3%Cu) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي، مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد. 8، العدد. 3، 2012، ص. 2222.
- [9] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيماوي الحراري و تأثير إشعاع كاما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23، العدد. 2، 2012.

مراجع باللغة الأجنبية:

- [1] M. Ghougali, Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications, The diploma of doctorate, University of Mohamed Khider, Algeria, 2019.
- [3] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, Study the doping effect of NiO on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, N°. 1, 2016, P. 60-76.
- [8] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, N°. 3, 2016, P. 61-74.

اختتمت العامّة

الخاتمة العامة

عرفت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة اهتماما ملحوظا، حيث عرفت تقدما كبيرا في مجالات عديدة نذكر منها الصناعة و الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث و الدراسات على هذه المواد، و يعود الفضل في ذلك إلى الخصائص البصرية و الكهربائية المتميزة و الجيدة التي تتمتع بها هذا من جهة، و من جهة أخرى إلى تعدد و بساطة الكثير من طرائق تحضيرها، تعد طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة العامل الأهم الذي يؤثر على خصائصها، من أبرز هذه الطرائق طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل.

لقد سعينا في مذكرتنا هذه إلى دراسة مدى تأثير التطعيم المزدوج على الخصائص البصرية لطبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المرسبة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

في سبيل ذلك قمنا أولا بعرض دراسة نظرية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و خصائص أكسيد النيكل (البنوية، الضوئية، الكهربائية)، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير هذه الطبقات بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري و تحديد خصائصها البصرية باستعمال جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم تطعيما ثنائيا بنسبة % 6 نسبا متكاملة بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود (500 °C)، حيث تم استعمال محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) مصدرا للنيكل (Ni) بتركيز مولي (0.1 mol/L)، و بنفس التركيز السابق استعمل كل من محلول كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مصدرا لعنصر التطعيم (Cu) و محلول كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) مصدرا لعنصر التطعيم (Co). و قد تم دراسة تأثير التطعيم الثنائي لكل من النحاس و الكوبالت معا على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة.

أظهرت لنا هذه الأخيرة أنه بوجود التطعيم بصفة عامة تزايد للنفاذية ذلك لأن الطاقة الضوئية المسلطة أقل بكثير من حافة الامتصاص و بالتالي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين حزمتي التكافؤ و النقل بعكس الامتصاصية، و أيضا وجود التطعيم أدى إلى تزايد الانعكاسية بجوار حافة الامتصاص و تناقص على باقي المجال، و أدى كذلك إلى نقصان في الفاصل الطاقى بسبب إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات المنخفضة على العكس عند طاقة أورباخ تكون متزايدة، و وجود التطعيم أيضا انجر عليه نقصان في كل من معامل الانكسار و ثابت العزل الحقيقي، بينما في الطاقات الضعيفة فإن معاملي الامتصاص و الخمود و التوصيلية البصرية و ثابت العزل الخيالي فقد تناقصت، بينما حدث العكس عند الطاقات العالية.

بينت لنا كذلك أن النفاذية تزايد في مجال الأطوال الموجية (300 - 900 nm) بزيادة هذه الأخيرة، و وجد أنها تزايد بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) و نقصان نسبة التطعيم بالكوبالت (Co) حتى تقارب (% 98) بالنسبة للعينة S_6 ، و يعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية و نقصان في قيم الانعكاسية، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقى لكافة الأغشية الرقيقة من خلال علاقة (T_{auc})، و وجد أن قيمه تتناقص بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس و تناقص نسبة التطعيم بالكوبالت إذ تراوحت قيمته بين (3.42 eV - 3.69 eV)، و قد وجد أن قيم طاقة أورباخ للأغشية النقية تكون في حدود (0.3860 eV) و عند التطعيم الثنائي تتراوح قيمها (0.7011 - 0.8190 eV) أي أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس و نقصان نسبة التطعيم بالكوبالت.

وجدنا كذلك أن قيم المعاملات (الإنكسار و الخمود و الإمتصاص) و التوصيلية البصرية و ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي و الخيالي تزداد بزيادة نسبة التشويب بالكوبالت و تناقص نسبة التشويب بالنحاس.

من خلال هذا العمل تبين أن التطعيم الثنائي لا يؤدي بالضرورة إلى تغير خواص المادة في الاتجاه المرغوب، فالتطعيم المزدوج بنسب ذرية مختلفة قد يحسن خاصية من خواص المادة، في المقابل قد يفسد خاصية أخرى، فمثلا أدى التطعيم الثنائي عند تزايد نسب التطعيم بالنحاس و تناقص نسب التطعيم بالكوبالت إلى تحسين شفافية الأغشية المحضرة في حين تعاكس النسب لم يحسن منها.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تغير نسبتي التطعيم لكل من النحاس و الكوبالت معا على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين أنه يوجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كدرجة حرارة الركيزة، و طبيعة مادة الركيزة المستخدمة، و تركيز أو نوع الشوائب المضافة، و مدة الترسيب و غيرها، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

و في الأخير فإننا نعتقد أن العمل الذي قمنا به قد أظهر فوائد تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري للحصول على طبقات جيدة يمكن استخدامها في شتى المجالات. و بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نرجو أن يكون هذا الموضوع متمم لمجال البحث و الدراسة بتدعيم النتائج المتحصل عليها.

الملخص:

تضمن هذا العمل دراسة نظرية و تجريبية للخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي (NiO) و المطعم تطعيميا مزدوجا بالنحاس (Cu) و الكوبالت (Co) بنسبة 6 % نسبا متكاملة، حيث تم ترسيب الأغشية المحضرة على ركائز زجاجية نظيفة تحت درجة حرارة (500 °C) بواسطة تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري. حيث أظهر جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (VIS-UV) أن عينة أكسيد النيكل النقية لها نفاذية تقارب (77 %)، و بعد التطعيم تزداد لتصل إلى (98 %). بينما قيم الفاصل الطاقى للغشاء النقي كانت في حدود (3.69 eV) لكنها قلت بعد التطعيم إذ تراوحت بين (3.42 - 3.61 eV). لقد بلغت طاقة أورباخ للغشاء النقي (0.3860 eV) و بعد التطعيم زادت لتبلغ (0.8190 eV). وجدنا كذلك أن قيم المعاملات: الإنكسار و الخمود و الإمتصاص و التوصيلية البصرية و ثابتي العزل الكهربائي الحقيقي و الخيالي تتأثر جليا باختلاف نسبة التطعيم تبعا للمجال الطاقى خاصة بجوار حافة الامتصاص.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النيكل، تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، مطيافية (VIS-UV)، التطعيم الثنائي لـ NiO بـ Cu و Co.

Abstract:

This work included a theoretical and experimental study of the optical properties of thin films of pure nickel oxide (NiO) and double doped with copper (Cu) and cobalt (Co) with 6 % integral proportions, the prepared films were deposited on clean glass substrates under a temperature of (500 °C) by the pyrolysis spray technique. Where the visible and ultraviolet (VIS-UV) spectroscopy device showed that a pure nickel oxide sample had a transmittance of about (77 %) and after doping it increases to (98 %). While the values of the gap energy for the pure film were in the range (3.69 eV), but they decreased after doping. It is ranging between (3.42 - 3.61 eV). The Urbach energy of pure film reached (0.3860 eV) and after doping it increased to (0.8190 eV). We also found that the values of the coefficients: refraction, extinction, absorption, optical conductivity, and the real and imaginary dielectric constants are clearly affected by the difference in the doping ratio according to the energy field, especially near the absorption edge.

Keywords: thin films, nickel oxide, chemical spray pyrolysis technique, UV-Visible Spectroscopy, Cu and Co codoped NiO.